669.9
K45p

Binding 50 of
Book 4. m

THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

Presented by
Charles Brockway Gibson
Class of 1877
1927

669.9
K45p

Dr. C. B. Gibson.

Dr. C. B. Gibson

PROBIRBUCH.

KURZGEFASSTE ANLEITUNG

ZUR

DOCIMASTISCHEN UNTERSUCHUNG VON ERZEN, HÜTTEN- UND ANDEREN KUNSTPRODUCTEN AUF TROCKNEM UND NASSEM WEGE.

VON

BRUNO KERL,

PROFESSOR AN DER KGL. BERGAKADEMIE, MITGLIEDE DER KGL. PR. TECHNISCHEN DEPUTATION FÜR GEWERBE UND DES KAIS. PATENTAMTES IN BERLIN.

MIT 69 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

LEIPZIG.

VERLAG VON ARTHUR FELIX.

1880.

669.9
K45p

Vorwort.

Das Probirbuch soll zur Ausführung grossentheils der Praxis entlehnter Methoden für die docimastische Untersuchung von Natur- und Kunstproducten Anleitung geben, welche besonders den Metallurgen, aber auch andere Techniker interessiren. Bei einiger Vertrautheit mit chemischen und docimastischen Manipulationen dürfte die gewählte aphoristische Ausdrucksweise ohne Weiteres verständlich sein, um danach die Proben sicher anzufertigen. Für weniger Geübte sind unter der Ziffer „K. Pr." vielfach Hinweise auf in meiner umfangreicheren

Metallurgischen Probirkunst. Leipzig 1866

enthaltene Details gegeben und ist in den Noten auf die einschlagende Literatur aufmerksam gemacht, auch darauf gerechnet, dass der Lehrer helfend eingreift.

Von der Abhandlung der Eisenproben in der Schrift ist mit Rücksicht darauf Abstand genommen, dass Ausführliches über diesen Gegenstand sich in meinem

Grundriss der Eisenprobirkunst. Leipzig 1875

findet.

Berlin, im September 1879.

B. Kerl.

621123

Digitized by the Internet Archive
in 2016 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/probirbuchkurzge00kerl

Inhaltsverzeichniss.

Allgemeiner Theil.

§ Seite

1. Zweck der Probirkunst 1
Zweck 1. Trockne und nasse Probirkunst 1. Maassanalytische, gewichtsanalytische und colorimetrische Proben 1. Löthrohruntersuchungen 2.

I. Mechanische Probirarbeiten.

2. Probenehmen 2
A) Nichtlegirungen 2.
1. Substanzen in grösseren Bruchstücken 2.
a) Gleichartige Bruchstücke 2. Haufenprobe 2. Wägeprobe 2. Raspelprobe 3. Schlackenprobe 3.
b) Ungleichartige Bruchstücke 3. Kreuzungsprobe 3. Sturzprobe 3.
2. Substanzen in Schlieg- oder Pulverform 3.
a) Probenehmen beim Verwägen 3. Krätzprobenziehen 3.
b) Probenehmen vor dem Verwägen 4. Grenzen des Verwägens 4.
3. Substanzen im feurig flüssigen Zustande 4. Spanprobe 4.
B) Legirungen 4. Aushiebprobe 4. Bohrprobe 5. Spanprobe 5. Schöpf- und Granalienprobe 5. Münzproben 5.

3. Zurichtung des Probirgutes 5
Bei Legirungen 5. Bei Nichtlegirungen 5. Nässprobe 5. Feinreiben 6. Sieben 6. Schlämmen 7.

4. Ein- und Auswägen, Messen 8
Prüfung der Wage 8. Einwägen von pulverförm. Probirgut, Legirungen und Zuschlägen 8. Auswägen der Könige 8. Messen von Zuschlägen 9.

5. Beschicken des Probirgutes 9
Modificationen 9. Ohne Mengen, mit Mengen im Probirgefässe oder in der Mengkapsel 9.

II. Chemische Probirarbeiten.

6. Classification 9
Trockne und nasse Proben 9.

7. Arbeiten auf trocknem Wege 9
Glühen, Brennen, Calciniren 10. Rösten 10. Schmelzen 10 (oxydirendes, reducirendes, solvirendes, präcipitirendes, mischendes, Umschmelzen, Saigerschmelzen). Sublimiren und Destilliren 12.

8. Arbeiten auf nassem Wege 13
1. Gewichtsanalytische Proben 13. Auflösen 13. Abdampfen 13. Fällen 13. Filtriren 14. Decantiren 14. Trocknen und Glühen der Niederschläge 15.
2. Maassanalytische Proben 16. Wesen derselben 16. Endreaction 16. Sättigungs-, Fällungs-, Oxydations- und Reductionsanalysen 16. Operationen: Lösen 16. Titerstellung 16. Abmessen und Titriren der Probeflüssigkeit 17.
3. Colorimetrische Proben 19. Wesen derselben 19. Operationen 19.

III. Probiröfen.

9. Allgemeines 20
Classification 20. Einrichtung von Probirlaboratorien 20.

§ Seite

10. Muffelöfen 20
Haupttheile 20. Anwendbarkeit 20. Arbeiten darin 20. Oefen für festes flammendes Brennmaterial 21, für festes verkohltes Brennmaterial 22, für Leuchtgasfeuerung 23.

11. Zug- oder Windöfen 24
Oefen für verkohltes Brennmaterial 24, für flammendes Brennmaterial 25, für Leuchtgasfeuerung 25.

12. Gebläseöfen 25
Probiressen 25. Oefen von Sefström, Deville, Raschette und Munscheid 26.

13. Sublimir- und Destilliröfen 27
Construction 27. Beispiele 28.

IV. Probirgefässe.

14. Allgemeines 28
Gefässe für trockne und nasse Proben 28.

15. Gefässe für trockne Proben 28
A) Gefässe aus Thon 28. 1. Ohne Fuss 29. Röst-, Ansiede- und Gaarscherben 29. Tiegel 29. 2. Mit Fuss (Tuten) 29. Blei-, Kupfer- und Eisentuten 29.
B) Gefässe aus Schmiedeeisen 30. Bleiprobentiegel 30. Röhren, Retorten Muffeln 30.
C) Gefässe aus Knochenasche 30. Kapellen 30.
D) Gefässe aus sonstigem Materiale 31. Kohlenkapellen 31. Cokeskapellen 31.

16. Probirgefässe für den nassen Weg 31
Gewichtsanalytische Proben 31. Volumetr. Proben 31. Colorimetr. Proben 31.

V. Wagen und Gewichte.

17. Wagen 31
Einwiegewage 31. Kornwage 32. Bügelwage 32. Krämerwage 32.

18. Gewichte 32
Grammgewicht 32. Centnergewichte 32. Oesterreichische, englische und amerikanische Probirgewichte 32.

VI. Werkzeuge und Geräthschaften.

19. Allgemeines 32
Trockne und nasse Probirgeräthe 32.

20. Ofengezäh 32
Schaufeln 32. Krücken, Sieb, Gezäh-Kühlkasten 33.

21. Geräthschaften 33
A) Zur Vorbereitung des Probirgutes 33. Zum Probenehmen 33 (Löffel, Schaufeln, Tröge u. s. w.); zum Trocknen des Probirgutes 33 (Pfannen, Trockenscheibe, Wasser- und Luftbäder, Exsiccator u. s. w.); zum Zerkleinern des Probirgutes 33 (Hämmer, Mörser, Reibschalen, Ambosse u. s. w.); zum Sieben 33 (Haar- und Messingdrahtsiebe u. s. w.); zum Schlämmen 33 (Bechergläser, Sicherströge u. s. w.); zum Einwägen 33 (Pincetten, Pinsel, Uhrgläser u. s. w.); zum Beschicken 33 (Mengkapsel, Mengspatel, Pinsel u. s. w.).
B) Zum Transport der Probirgefässe und zum Manipuliren im Ofen 33 (Probirklüfte, Tiegelzangen, Probenbretter u. s. w.).
C) Zur Aufnahme und weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen glühenden Gefässe 34 (Buckelbleche, Eingüsse u. s. w.).

VII. Probirreagentien.

22. Reagentien für trockne Proben 35
1. Reductionsmittel 35. Holzkohle, Cokes, Graphit, schwarzer, grauer, weisser und roher Fluss, Potasche und Mehl 35. Cyankalium, Blutlaugensalz 36. Probe auf die reducirende Kraft 36.
2. Oxydationsmittel 36. Salpeter, Bleiglätte, Bleiweiss 36. Oxydirende Wirkung der Glätte 36.
3. Solvirungsmittel 36. Saure: Quarz, Glas 36; Borax, Phosphorsalz, Thon 37. Basische: Potasche, Soda, Aetzalkalien, Flussspath, Blei- und Eisenoxyd 37.
4. Präcipitations- oder Entschweflungsmittel 37. Eisen, Cyankalium, Blutlaugensalz, ätzende und kohlensaure Alkalien, Bleioxyd, Salpeter 37.
5. Schwefelungsmittel 37. Schwefel, Schwefelkies 37.
6. Concentrirende Zuschläge 37. Kornblei 37. Silber, Antimon, Arsen, Gold, Kupferoxyd 38.
7. Zersetzend verflüchtigende Zuschläge 38. Graphit, Ammoniumcarbonat, Kochsalz 38.
8. Luftabschliessende Zuschläge 38. Kochsalz, Glas, Schlacke 38.

23. Reagentien für nasse Proben 38
1. Bei gewichtsanalytischen und colorimetrischen Proben 38. Säuren, Basen und Salze, Metalle, Brom u. s. w. 38.
2. Bei volumetrischen Proben 38. Chamäleon, Schwefelnatrium, Cyankalium u. s. w. 38.

Specieller Theil.

I. Blei.

§ Seite

24. Bleierze 39
Geschwefelte und oxydirte Erze und Producte 39.

25. Trockne Bleiproben 39
I. Geschwefelte Substanzen 39.
A) Bleiglanz ohne fremde Schwefelmetalle 39 (Niederschlagsproben). Theorie 39.
1. Reicher Bleiglanz mit wenig Erden 39. Belgische Probe im eisernen Tiegel 39. Cyankaliumprobe 41.
2. Bleiglanz mit mehr Erden 41. Probe mit schwarzem Fluss und Eisen im Thontiegel 41. Ilsemann'sche Potaschenprobe 42.
3. Bleiglanz mit sehr viel Erden 43. Probe für Fluthafter 43.
B) Schwefelblei mit fremden Schwefelmetallen (unreine Bleiglanze, Bleistein u. s. w.) 43. Röstreductionsprobe 43. Schwefelsäureprobe 43.
II. Oxydirte Substanzen 44.
A) Bleioxyd ohne Erden 44. Glätte, Mennige, Abstrich u. s. w. 44.
B) Bleioxyd mit Erden 44. Bleiischer Herd 44.
C) Bleioxydsalze 44. Weiss-, Roth-, Grün-, Gelb-Bleierz, Bleisulfat, Bleisilicat 44.
III. Bleilegirungen. Proben auf nassem Wege 45.

26. Nasse Proben 45
A) Gewichtsanalytische Proben 45. Proben zu Bleiberg, von Mohr 45, von Storer, Mascazzini, Löwe, Riche 46.
B) Maassanalytische Proben 46. Mängel daran 46.
C) Colorimetrische Proben 46. Bischof's Probe 46.

II. Kupfer.

27. Erze 46
Ged. Kupfer 46. Geschwefelte, oxydische, antimon- und arsenhaltige Erze 46.

28. Trockne Proben 46
Werth 46. Theorie 46. Verschiedene Proben 47.
A) Deutsche Probe 47.
1. Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsengehalte 47. Rösten 47. Schwarzmachen 47. Gaarmachen 48. a) auf dem Scherben, und zwar mit Borax 48, ohne Borax und Blei (ungarische Spleissprobe) 49, mit Blei und Borax (Müsener Probe) 50. b) Auf der Kapelle 50. c) Mittelst des Löthrohres 50.
2. Oxydirte Substanzen 51. Beschickungen 51. Beispiele 51.
3. Legirungen 51. Gaarmachen 51.
B) Cornische Kupferprobe 51. Werth derselben 51. Verfahren 51.

29. Nasse Proben 51
Werth derselben 51. Auswahl 51.
A) Gewichtsanalytische Proben 52.
1. Modificirte schwedische Probe 52. Fällen mit Eisen 52, mit Zink 54.
2. Galvanische Probe 54. Wesen derselben 54. Galvanische Elemente 55. Verfahren 55. Modificationen 56.
3. Sulfürprobe 57. Anwendbarkeit 57. Verfahren 57. Apparate zum Glühen im Wasserstoffstrome 57.
4. Rhodanürprobe 58. Anwendbarkeit 58. Verfahren 58. Beispiele 58.
B) Maassanalytische Proben 59.
1. Parkes' Cyankaliumprobe 59. Wesen derselben 59. Verfahren 59.
2. Fleitmann's Eisenchloridprobe 60. Verfahren 60. Titerstellung 60.
C) Colorimetrische Proben 61.
1. Heine'sche Probe für arme Erze und Producte 61. Verfahren 61. Modification 62.
2. Jaquelin-Hubert's Probe für grössere Kupfergehalte 62. Verfahren 62.

III. Silber.

30. Erze 62
Ged. Silber 62. Legirungen 62. Schwefel-, antimon- und arsenhaltige Erze 62. Kerate 62.

31. Proben für Nichtlegirungen 62
Trockne Proben 62. Theorie 62. Auswahl 62. Tiegel- und Ansiedeprobe 62. Nasse Proben 63.
I. Trockne Proben.
A) Darstellung von Werkblei 63.
1. Ansiede-, Verschlackungs- oder Einränkprobe 63. Theorie 63. Beschickungsverhältnisse 63. Beispiele f. Beschickungen 64. Verfahren beim Ansieden 65. Beispiele 66.
2. Tiegelprobe 66. Verfahren 66. Beispiele 66.
3. Combinirte Blei- und Silberprobe 67. Anwendbarkeit 67. Beispiele 67.
B) Abtreiben des Werkbleies 67. Theorie 67. Verfahren 68. Ausgleichdifferenzen 69. Silberverluste 69.
II. Nasse Proben. Balling's maassanalytische Probe 69. Verfahren 69.

§ Seite

32. Proben für Legirungen 70
A) Trockne Proben 70. Werkblei 70. Silberamalgam 70. Silberarmes Kupfer 70. Kupferhaltiges Silber 71. Feinprobe für dasselbe 71. Correctionstabelle wegen Kapellenzuges 72.
B) Nasse Proben 73.
1. Maassanalytische Proben 73. Gay-Lussac's Chlornatriumprobe 73. Volhard's Rhodanprobe 76.
2. Gewichtsanalytische Proben 76. Ostindische Münzprobe 77.
C) Hydrostatische Probe 77. Formel von Karmarsch 77.

IV. Gold.

33. Golderze 77
Ged. Gold, Schrifterz, Blätter- und Weisstellur 77.
34. Nichtlegirungen 77
A) Waschprobe 77. Ohne und mit Amalgamation 77. Beispiele 78.
B) Trockne Proben 78.
1. Verbleiung des Goldes 78. Ansiedeprobe 78. Tiegelprobe 78.
2. Abtreiben des güldischen Bleis 79. Verfahren 79. Scheidung des erfolgenden Goldsilberkornes 79.
C) Nasse Proben 80.
Plattner's Chlorationsprobe 80.
35. Goldlegirungen 80
Zusammensetzung 80. Goldamalgam, goldhaltiges Blei, Wismuth und Eisen 80.
A) Legirungen von Gold und Silber mit oder ohne Kupfer 80. Theorie der Quartation 80. Vorproben für kupferfreie Legirungen: Farbe der Legirung 81. Strichprobe 81. Vorproben für kupferhaltige Legirungen: Abtreiben mit Blei 81. Abtreiben mit Blei bei Silberzusatz 82.
1. Röllchenprobe für silberhaltiges Gold 82. · Manipulationen 82. Goldverlust 85. Einfluss fremder Metalle 85.
2. Staubprobe für goldhaltiges Silber (Güldischprobe) 86. Barrenprobe 86. (Erzprobenkörner 87.)
B) Legirungen von Gold und Kupfer 87. Probirverfahren 87.

V. Platin.

36. Erze 87
Gediegen Platin 87.
37. Platinproben 87
A) Trockne Proben 87. Bestimmung des Sand-, Gold- und Platingehaltes 87.
B) Nasse Probe 87. Verfahren 87.
38. Platinlegirungen 88
Gold und Platin 88. Silber und Platin 88. Silber, Gold und Platin 88.

VI. Nickel.

39. Erze 88
Arsen, Antimon und Schwefel enthaltende, sowie oxydirte Erze, Kiese 88.
40. Trockne Proben 88
Theorie 88.
A) Kupferfreie Substanzen 89. Manipulationen: Einwägen, Rösten, Arseniciren, reducirend-solvirendes Schmelzen 89. Verschlacken des Arseneisens, Desarseniciren, Verschlacken des Halbarsenkobalts 90.
B) Kupferhaltige Substanzen 91. Bei geringem Kupfergehalte 91. Bei grösserem Kupfergehalte 91.
C) Antimonhaltige Substanzen 92. Probirverfahren 92.
41. Nasse Proben 92
A) Gewichtsanalytische Proben 92. Galvanische Probe 92. Sonstige Proben 95.
B) Volumetrische Proben 96. Schwefelnatriumprobe 96.
C) Colorimetrische Proben 96. Winkler's Verfahren 96.

VII. Kobalt.

42. Erze 97
Arsen- und schwefelhaltige, sowie oxydirte Erze 97.
43. Kobaltproben 97
Zweck 97.
44. Probe auf Blaufarbenglas 97
Theorie 97. Verfahren 98. Probe auf Farbenton 98. Probe auf Intensität 98. Vorsichtsmaassregeln.

VIII. Zink.

§ Seite
45. Erze 99
Oxydirte und geschwefelte Erze 99.
46. Trockne Proben 99
Werth derselben 99. Destillationsprobe 99. Indirecte Probe 99.
47. Nasse Proben 100
A) Gewichtsanalytische Probe 100. Zinksulfürprobe 100. Zinkoxydprobe 101. Galvanische Probe 101.
B) Volumetrische Probe 101. Schaffner's Schwefelnatriumprobe 102. Ferrocyankaliumprobe 104. Schober's Probe 104.

IX. Cadmium.

48. Erze 104
Geschwefelte und oxydirte Erze 104.
49. Galvanische Probe 104
Verfahren 104.

X. Zinn.

50 Erze 105
Oxydirtes Zinn 105.
51. Waschprobe für Zinnstein 105
Sächsische Probe 105. Cornische Probe 105.
52. Trockne Proben 105
Deutsche Probe 105. Cornische Probe 107. Levol's Cyankaliumprobe 108.
53. Nasse Proben 108
A) Gewichtsanalytische Proben 108. Verschiedene Methoden 108.
B) Maassanalytische Proben 109. Jodometrische Probe 109. Chamäleonprobe 109.

XI. Wismuth.

54. Erze 110
Ged. Wismuth, geschwefelte u. s. w. Erze 110.
55. Trockne Proben 110
Verfahren f. schwefelfreie Substanzen 110, f. geschwefelte Erze 110. Beispiele 110.
56. Nasse Proben 111
A) Erzprobe 111. Verfahren 111.
B) Trennung von Wismuth und Blei 111. Nach Patera 111. Nach Ullgreen 111.

XII. Quecksilber.

57. Erze 112
Ged. Quecksilber, geschwefelte Erze 112.
58. Trockne Proben 112
Theorie 112.
A) Proben, bei denen freies Quecksilber erfolgt 112. Verfahren 112. Modificationen 112. Apparat zum Erhitzen von Röhren 113.
B) Proben, bei welchen das Quecksilber an Gold gebunden wird 113. Verfahren von Eschka 113, von Küstel 113.
C) Zinnoberprobe 113. Verfahren 113.
59. Nasse Proben 114
A) Gewichtsanalytische Probe 114. Verfahren 114.
B) Maassanalytische Proben 114. Werth derselben 114.

XIII. Antimon.

60. Erze 114
Geschwefelte und oxydirte Erze 114.
61. Trockne Proben 114
Werth derselben 114.
A) Saigerprobe auf Antimonium crudum 114. Verfahren 114.
B) Antimonbestimmung in Schwefelantimon 115. Niederschlagsprobe 115. Röstreductionsprobe 115.
62. Nasse Proben 115
Gewichtsanalytische Probe 115. Maassanalytische Probe 115.

*

XIV. Arsen.

§ Seite

63. Erze 116
Ged. Arsen 116. Arsen-Eisenverbindungen 116.
64. Trockne Proben 116
Proben auf Fliegenstein 116, auf arsenige Säure 116, auf Realgar und Rauschgelb 117.
65. Nasse Proben 117
A) Gewichtsanalytische Proben 117. Probe mit Magnesiasalz 117. Combinirte trockne und nasse Probe 118.
B) Maassanalytische Proben 118. Mohr's Jodprobe 118.

XV. Uran.

66. Erze 118
Oxydische Erze 118.
67. Nasse Proben 118
A) Gewichtsanalytische Proben 118. Genaueres analytisches Verfahren 118. Patera's technische Probe 119.
B) Maassanalytische Proben 119. Verfahren 119.

XVI. Chrom.

68. Erze 119
Oxydische Erze 119.
69. Nasse Proben 119
A) Gewichtsanalytische Proben 120. Directe Probe 120. Indirecte Probe 120.
B) Maassanalytische Probe 121. Verfahren 121.

XVII. Mangan.

70. Erze 121
Oxydische Erze 121.
71. Braunsteinproben 121
Werth des Braunsteins 121. Normirung des Handelswerthes 122.
A) Gewichtsanalytische Proben 123. Probe von Fresenius-Will 123, von Fikentscher-Nolte 124.
B) Maassanalytische Proben 125. Bunsen's Jodmethode 125. Levol's Eisenmethode 126.

XVIII. Schwefel.

72. Erze 127
Schwefelerden 127. Schwefelmetalle 127.
73. Destillationsprobe auf ausbringbaren Schwefel 127
Für Schwefelerden 127. Für Schwefelkies 127.
74. Schwefelproben zur Ermittlung des Schwefelgehaltes von Substanzen . . 128
Zweck der Proben 128.
A) Trockne Probe (Lech- oder Steinprobe) 128. Verfahren 128. Beispiele 128.
B) Nasse Proben 128. Gewichtsanalytische Probe 128. Maassanalytische Probe 129.

XIX. Brennmaterialien.

75. Brennmaterialien 130
Arten 130. Zusammensetzung 130. Zubereitung für die Untersuchung durch Reinigung von Erden u. s. w. 130.
76. Brennmaterialproben 130
Hygroskopisches Wasser 130. Kohlenausbringen 130. Backfähigkeit 131. Flüchtige Producte 131. Aschengehalt 131. Wärmeeffecte 132. Arten derselben 132. Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes nach Berthier's Methode 132. (Theorie, Verfahren, Beispiel). Specifischer Wärmeeffect 133. Physikalisches und chemisches Verhalten 133.
77. Untersuchung der Rauchgase 134
Werth der Untersuchung 134. Apparate dazu 134. Orsat's Verfahren 134. Bunte's Verfahren 135.

Anhang.

A. Tabellarische Uebersichten.

Seite
1. Atomgewichte 137
2. Schmelzpunkte von Metallen und Hüttenproducten, Glühegrade 138
a) Aeltere Angaben nach Plattner 138.
b) Neuere Angaben nach Erhard und Schertel 139.

B. Unterharzer Betriebsproben.

Probirmethoden für die Rammelsberger Erze 141
Probenehmen 141. Proben auf Blei, Kupfer, Eisen, Zink, Silber, Gold und Schwefel 141.

C. Schaffner'sche Zinkprobe nach der Ausführungsmethode von Brunnlechner.

Probirverfahren 142
Herstellung der Schwefelnatriumlösung 142. Vorbereitung des Probirgutes 143. Titriren 143. Bleibestimmung in Zinkerzen 144.

Zusätze.

S. 38. Darstellung von reinem Silber. Priwoznik empfiehlt für Probirlaboratorien, Münzwerkstätten u. s. w. einen einfachen galvanischen Apparat zur Reduction des bei der Gay-Lussac-schen Silberprobe (S. 73) erfolgenden Chlorsilbers (Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1879, No. 35 u. 36).

S. 112. Quecksilberprobe. Seit 1874 ist zu Idria statt der Destillirprobe im Röhrenofen (S. 112) die Eschka'sche Golddeckelprobe (S. 113) ausschliesslich als Betriebsprobe eingeführt, welche mit einiger Aenderung des Deckels auch zur Nachweisung von weniger als 0.0001 g Quecksilber dienen kann (Oesterr. Ztschr. 1879, No. 35).

Figurenverzeichniss.

Fig.
1. Wasserbad 6.
2. Trockenscheibe 6.
3. Schlämmapparat 7.
4. 5. Sichertrog 7.
6. 6a. Mengkapseln 9.
7. Röstscherben 10.
8. Röstspatel 11.
9. Lösekolben 13.
10. Lösekolben mit Luftabschluss 13.
11. Schwefelwasserstoffappar. v. Kipp 13.
12. „ v. Debray 14.
13. Filtrirvorrichtung mit Wasserluftpumpe 14.
14. Spritzflasche 14.
15. Fällkolben 15.
16. Spirituslampe 15.
17. Gebläselampe 15
17a. Exsiccator 16.
18. Stöpselmessflasche für volumetrische Proben 17.
19. Mischcylinder 17.
20. Messpipette 18.
21. Vollpipette 18.
22. Hahnbürette 18.
23. Quetschhahnbürette 19.
24. Muffel 20.
25. Steinkohlenmuffelöfen mit Schürthür an der Vorderseite 21.
26. 27. Desgl. mit Thür an der Hinterseite 22.
28. Münzmuffelofen 23.
29. Perrot's Gasmuffelofen 23.
30. Wind- oder Zugofen 24.
31. Perrot's Gaswindofen 26.
32. Sefström's Gebläseofen 26.
33. Sublimirapparat 27.
34—36. Destillirapparate 27. 28.
37. Ansiedescherben 29.
38. Gaarscherben 29.
39. Oberharzer Bleischerben 29.
Fig.
40. Cornische Kupferprobentiegel 29.
41. Eisenprobentiegel 29.
42. Blei- und Kupfertute 30.
43. Eisentute 30.
44. Kapelle 30.
45. Mönch und Nonne zum Kapellenschlagen 31.
46. Probirkluft 34.
46a. Gabelkluft 34.
46b. Eintragekluft 34.
47. Tiegelzangen 34.
48. Kühleisen 34.
49. 50. Platinconus und Spirale für galvanische Proben 55.
51. Herpin's Apparat für galvanische Kupferproben 56.
52. 53. Apparate zum Glühen im Wasserstoffstrom 58.
54. Flaschenträger für die Gay-Lussac'sche Silberprobe 73.
55. Sire'scher Silberproben-Apparat 74.
56. Gay-Lussac'scher Schüttelapparat 75.
57. Flasche für Zehntsilberlösung 75.
58. Verbrennungsofen für organische Analysen 113.
59. Fresenius-Will'scher Apparat zu Braunsteinproben 123.
60. Rose'scher Apparat zu Braunsteinproben 123
61. Bunsen'scher Apparat zu Braunsteinproben 125.
62. Mohr'scher Apparat zu Braunsteinproben 126.
63. Orsat'scher Apparat zur Untersuchung von Rauchgasen 134.
64. Winkler'scher Hahn 134.
65. Bunte's Bürette für Gasuntersuchungen 136.

Allgemeiner Theil.

1. Zweck der Probirkunst.[1]) Die Probirkunst (Docimasie, von *δοκιμάζειν*, prüfen), ein Zweig der analytischen Chemie, bezweckt die quantitative Bestimmung der technisch nutzbaren Bestandtheile der Erzeugnisse des Bergbau- und Hüttenbetriebes, sowie auch die quantitative Prüfung mancher aus anderen Quellen stammender Natur- und Kunstproducte (z. B. Münzen, Brennstoffe u. s. w.) in möglichst kürzester Zeit. Während früher, um dem letzteren Erfordernisse selbst bei beschränkten Kenntnissen des Ausführenden Rechnung zu tragen, zur Hervorbringung der chemischen Reaction, aber öfters nur auf Kosten der Genauigkeit des Proberesultates, der trockene Weg (trockne Probirkunst) gewählt wurde, so hat man neuerdings vielfach behufs Erzielung genauerer Resultate den nassen Weg (nasse Probirkunst auf gewichtsanalytischem, maassanalytischem oder volumetrischem und colorimetrischem Wege) in den Bereich der Probirkunst gezogen, ohne jedoch den trockenen Weg, wo er bei hinreichender Genauigkeit rascher zum Ziele führt oder wo denselben geeignete einfache nasse Proben nicht immer zu ersetzen vermögen (z. B. bei Blei-, Kobalt- und Nickel-, Gold- und Silberproben), völlig entbehren zu können.

Zweck.

Trockne u. nasse Probirkunst.

Zuweilen wird der trockene Weg mit dem nassen combinirt (Blei-, Goldproben u. s. w.). Mit grossem Vortheile wird neuerdings auch die elektrolytische Fällung[2]) von Metallen (Kupfer, Nickel, Kobalt) vorgenommen.

Die maassanalytischen Proben lassen sich meist, was bei viel Proben wichtig, in kürzerer Zeit ausführen als die übrigen, geben entweder sehr genaue oder doch für metallurgisch technische Zwecke hinreichend genaue Resultate[3]) und sind weniger kostspielig, bedürfen jedoch grösserer Uebung und mehr chemischer Kenntnisse abseiten

Maassanalytische Proben.

1) Kerl, metallurgische Probirkunst, Leipzig 1866. Ders., Eisenprobirkunst, Leipzig 1875. Balling, Probirkunde, Braunschweig 1879. Mitchell, Manual of practical Assaying. London 1868. Ricketts, Notes on Assaying and Assay Schemes. New York 1876. 2) B. u. h. Ztg. 1869, S. 181 (Luckow); 1875, S. 155; 1877, S. 5 (Schweder). Grothe, polyt. Ztschr. 1877, S. 11 (Bertrand). 3) B. u. h. Ztg. 1869, S. 330 (Vergleich. gewichts- und maassanalytischer Proben für Fe, Cu, Zn, Sb).

des Manipulirenden, als die trocknen Proben, und erfordern besondere, genau herzustellende Apparate.

Während man bei trocknen und gewichtsanalytischen Proben das auszubringende Metall oder eine Verbindung desselben von bekannter Zusammensetzung direct wägt, so wird bei maassanalytischen Proben der Gehalt aus der Zersetzung der Stoffe berechnet, wobei das Resultat in unrichtiger Weise ändernde Substanzen vorhanden sein können, von deren Existenz nicht immer eine Anzeige vorhanden ist.

Colorimetr. Proben.

Colorimetrische Proben werden meist zur Ermittlung sehr geringer Mengen von Metallen angewandt, welche sich nach den anderen Methoden entweder gar nicht oder nur sehr umständlich bestimmen lassen (Kupfer, Blei), sind jedoch auch für metallreichere Substanzen ausgebildet (Kupfer).

Löthrohrproben.

Zu Voruntersuchungen bedient man sich häufig des Löthrohrs. [1])

I. Mechanische Probirarbeiten. (K. Pr. 8.)

Probenehmen.

2. Probenehmen. Es ist Grundbedingung bei allem Probiren, dass die zur Probe angewandte kleine Menge Probirgut der durchschnittlichen Zusammensetzung des Haufwerks u. s. w. entspricht, von welchem sie genommen worden, und können folgende Abweichungen beim Probenehmen vorkommen:

Nichtlegirungen.

A. Nichtlegirungen (Erze, Leche, Speisen, Schlacken u. s. w.).

Gröbere Bruchstücke.

1. Substanzen in grösseren Bruchstücken von gleichmässigerer oder ungleichmässigerer Zusammensetzung:

a) Gleichartige Bruchstücke (manche Eisenerze, Rammelsberger Blei- und Kupfererze u. s. w.).

α) Haufenprobe [2]): Entnahme von Stücken, ohne sie auszusuchen (wohl mit verbundenen Augen), von verschiedenen Stellen an der Peripherie des Haufwerks mit Hand oder Schaufel und auch tiefer heraus nach dem Abräumen der durch die Atmosphäre getrockneten obersten Schicht, Zerkleinerung der gesammelten Masse, etwa 100 kg (in Freiberg bei Stufferzen $^1/_{10}$ vom Haufwerk), unter Walz- oder Pochwerken oder mit Fäustel auf einer Eisenplatte bis zur Bohnengrösse, Formirung eines quadratischen oder conischen Haufens, Viertheilen desselben, weitere Zerkleinerung des entnommenen Viertels, Formirung eines neuen zu theilenden Haufens daraus, mehrmalige Wiederholung der Zerkleinerung und Verjüngung zuletzt auf einem Brette oder einer Eisenplatte mit Rand (Reducirtafel), bis zuletzt $^1/_2$—1 kg Probirgut zurückbleibt, welches durch ein Sieb mit 30 × 30 Maschen auf 1 qcm geht.

β) Wägeprobe. Entnahme von nicht besonders ausgesuchten Erzstücken beim Verwägen einer Post von jeder Abwage, Zerkleine-

---

1) Berzelius, Anwendung des Löthrohrs, Nürnberg 1828. Scheerer, Löthrohrbuch, Braunschweig 1857. Birnbaum, Löthrohrbuch, Braunschweig 1872. Simmler, Löthrohrchemie, Zürich 1873. Hirschwald, Löthrohrtabellen, Leipzig 1875. Landauer, Löthrohranalyse, Braunschweig 1876. Kerl, Löthrohrprobirkunst, Clausthal 1877. Landauer, systematischer Gang der Löthrohranalyse, Wiesbaden 1878. Plattner-Richter's Probirkunst mit dem Löthrohr, 4. Aufl., Leipzig 1878. 2) B. u. h. Ztg. 1868, S. 26; 1872, S. 59.

rung und Verjüngung des Gesammelten nach *α*. (Oberharzer Kupferkiese.)

γ) Raspelprobe. Nichtpulverisirbare Brennstoffe werden mittelst Raspel zerkleinert und eine Verjüngungsprobe damit vorgenommen.

δ) Schlackenproben. Entnahme eines Stückes Schlacke von jedem Abstiche oder Abwurf oder Abschlagen eines Stückes von jedem Schlackenkegel, Zerkleinern der Stücke von einer Schicht und Verjüngen der Masse in obiger Weise.

b) Ungleichartige Bruchstücke (Gold- und Silbererze, viele Kupfererze, Steinkohlen mit Schiefer und Kies u. s. w.).

α) Kreuzungsprobe. [1]) Bei ungleicher und zu grober Korngrösse Zerkleinerung des ganzen Haufwerks mittelst Poch- oder Walzwerkes, Durchlassen des Zerkleinerten durch Rätter oder Cylindersiebe (Wallnussgrösse bei weniger werthvollen, Haselnuss- bis Bohnengrösse bei werthvolleren Erzen u. s. w.); Aufstürzen zu 30—40 cm hohen oblongen oder quadratischen Haufen, Herstellung sich kreuzender, etwa 20—30 cm breiter Gräben durch Herausschaufeln des Erzes bis auf die Sohle, Ausstechen von Probegut aus den zwischen den Gräben stehen gebliebenen Quarrés von oben bis unten, Formirung eines neuen rechteckigen Haufens aus dem Ausgeschaufelten direct oder nach weiterer Zerkleinerung zu etwa Hirsekorngrösse und nach vorherigem Durchmengen, abermalige Kreuzung und Wiederholung einer solchen schliesslich mit dem Probelöffel, immer nach vorheriger weiterer Zerkleinerung, schliesslich zu Pulver. (Verfahren auf den grossen Erzverkaufsplätzen in Swansea und Liverpool, für amerikanische Silbererze auf dem Oberharze und in Freiberg u. s. w.).

β) Sturzprobe. [2]) Ausstürzen des Erzes durch einen Trichter über eine Blechpyramide mit hervorragenden Scheidewänden auf den Kanten, wodurch sich die Masse in vier Abtheilungen vertheilt, Wiederholung des Ausstürzens des zerkleinerten Erzes einer Abtheilung über kleiner werdende Pyramiden bis zur Erzielung einer Verjüngungsprobe (Verfahren in Chili und Colorado).

2. Substanzen in Schlieg- oder Pulverform. Schliege.

a) Probenahme beim Verwägen. Sorgfältiges Mengen der Schliege, welche bei reicherem Gehalte zweckmässig derart durch ein Sieb mit 10 Maschen pro cm sich müssen schlagen lassen, dass nicht über 15 Proc. Gröbe zurückbleibt, sonst aber röscher sein können; Verwägen der Schliege in Quantitäten von 50—100 kg, Entnehmen von drei Löffelproben aus verschiedenen Höhen von jeder Abwage in nebenstehende Holztröge, Vermengung der sämmtlichen Proben von einem Posten und Verjüngung eines daraus formirten Haufens durch Vierteln oder durch die Kreuzungsprobe (Oberharz [3]), Freiberg).

Probenahme von Krätzen der Goldschmiede (Schliff, Schmelztiegelscherben, Lumpen u. s. w.): Brennen des Ganzen zur Zerstörung des Organischen, Zer-

1) Preuss. Ztschr. 17, 137 (Mansfeld); 18, 223, 224 (Swansea). 2) Preuss. Ztschr. 24, 49. B. u. h. Ztg. 1872, S. 232 (Chili). Ann. d. mines 1878, XIII, 606 (Colorado). 3) Kerl, Oberharzer Hüttenprocesse 1860, S. 195.

kleinern des Ganzen durch Pochen oder Mahlen, Sieben durch ein Sieb mit Maschen von Sandkorngrösse (unter mm), Ausziehen von Eisen aus der Siebgröbe mittelst eines Magneten, Zusammenschmelzen des Gröberückstandes mit Soda und Borax, Ausgiessen zu einem Barren, Wägen desselben, Probenahme davon mittelst Aushiebes oben und unten; Ausziehen des Eisens mittelst Magnetes aus dem Siebfeinen, Verwägen desselben, Probenahme mittelst Löffels oder Schaufel von jeder Abwage, Verjüngen des gemengten Probegutes durch Vierteln eines daraus formirten Haufens, Feinreiben und wiederholtes Sieben der verjüngten Probe, bis Alles durch ein feineres Sieb gegangen ist, Probiren, Zusammenrechnen des Metallgehaltes im Barren und in dem Siebfeinen.

b) Probenahme vor dem Verwägen. Einbohren eines mit Handhabe versehenen gestielten Hohlcylinders aus Blech mit nach Innen klappendem Ventile am untern Ende an verschiedenen Stellen bis auf den Boden des Haufwerks, Mengen der Massen und Verjüngen derselben (Freiberg).

Das Verwägen der Erze beim Erzankauf[1]) geschieht auf mehreren deutschen Hüttenwerken

bei Gehalten bis 0,5 Proc. Ag oder 0,01 Proc. Au bis auf 10 Pfd. (5 kg),
„ „ über 0,5—5 Proc. Ag oder 0,0105—0,1 Proc. Au bis auf 1 Pfd.,
„ „ „ 5—50 Proc. Ag oder 0,1005—1 Proc. Au bis auf 0,1 Pfd.,
„ höheren Gehalten bis auf 0,02 Pfd.,
„ silber- und goldfreien Erzen bis auf 10 Pfd.

Flüssige Substanzen.

3. Substanzen in feurig-flüssigem Zustande. Zur Erlangung von Spanproben: Einhalten eines trocknen abgewärmten Stecheisens in die flüssige Masse (Schlacke u. s. w.), Abschlagen der erstarrten Späne, Zerkleinern, Mengen und Verjüngen, wobei aber durch das Eisen keine Zersetzung der geschmolzenen Substanz eintreten darf (z. B. mögliche Abscheidung von Blei aus Bleistein und Bleispeise).

Legirungen.

B. Legirungen. Dieselben sind im flüssigen Zustande, namentlich nach dem Umrühren homogen, zeigen aber nach dem Erstarren an verschiedenen Stellen (Rand, Mitte, Oberfläche, Boden) verschiedene Zusammensetzung[2]), was beim Probenehmen zu berücksichtigen.

1. Aushiebprobe. Entnehmen von Probirgut (bei Silberbarren je 2,5 g, bei Goldbarren 1,5 g) mittelst Hohlmeissels und Hammers oben und unten vom Barren von entgegengesetzten Enden (nach englischem Verfahren Abschlagen der entgegengesetzten Kanten), Aushämmern oder Auswalzen der Proben, Zerschneiden der Bleche in Schnitzeln, Probiren der Ober- und Unterprobe für sich (Abwage je 0,5 oder 1 g) und Berechnen des Durchschnitts (Goldproben) oder Angabe des niedrigsten Gehaltes (zuweilen bei Silberproben). Diese Probe eignet sich am besten für gleichmässiger zusammengesetzte Legirungen, kommt aber auch für solche in Anwendung, bei denen Ober- und Unterprobe bedeutender differiren.

Bei Oberharzer Brandsilber ist z. B. die Unterprobe um 3 bis 4 Tausendstel reicher, als die Oberprobe, und ein Goldgehalt zieht sich mehr nach unten. Die

---

1) Bezahlungstarife für den Einkauf von fremden Erzen und Gekrätzen auf den fiskalischen Hüttenwerken bei Freiberg. Clausthal 1870. (Auch Oest. Ztschr. 1869, No. 44.) Engl. Standard f. Zinnerze B. u. h. Ztg. 1862, S. 261, für Kupfererze ebend. 1862, S. 316. Spanische Tarife B. u. h. Ztg. 1868. S. 26. Tarnowitzer Erztaxe in Preuss. Ztschr. 14, 217. — K. Pr. 7.
2) Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde, 2. Aufl., 1879, S. 15. Dingl. 203, 106; 215, 431. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1548. B. u. h. Ztg. 1874, S. 63; 1875, S. 251.

Mitte hält in der Regel mehr Silber als der Rand. Bei einem Fünfmarkstücke ist die Mitte um 2 Tausendstel reicher als der Rand, desgleichen bei Thalern, weil sie aus einer Platine ausgestossen werden, die am Rande ärmer ist als in der Mitte, weshalb man von solchen Münzen zweckmässig auf die Weise Probe nimmt, dass man einen Quadranten ausschneidet, dessen an der Peripherie befindliche Ecken abschneidet und diese probirt, wo dann die Proben dem Rande und der Mitte der Platine entsprechen. Bei Goldmünzen kommen weniger Differenzen als bei Silbermünzen vor.

2. Bohrprobe.[1]) Durchbohren des Barrens u. s. w. in der Mitte und am Rande, wobei im Vergleiche zur Aushiebprobe auch Material aus dem Innern erhalten wird; der Barren wird aber unansehnlich, die Bohrspäne lassen sich schwierig gleichmässig mengen und werden besser unter Kohlenstaub eingeschmolzen (Werkblei, Schwarzkupfer, wobei man das Blei auf einer blanken Eisenplatte zu dünnen Streifen giesst, die man mit der Scheere zerschneidet). Zum Durchbohren dicker Stücke (z. B. Schwarzkupferblöcke) bedient man sich wohl einer mechanischen Vorrichtung in Gestalt eines einarmigen Hebels mit Gewicht an dem einen Ende und mit mit Hand zu bewegendem Bohrer in der Mitte.

3. Spanprobe. Wird ausgeführt, wie die S. 4 angeführte, z. B. für Gaarkupfer; — bei der Zwick- oder Tupfprobe Eintauchen der blanken gekrümmten Spitze eines Eisenstabes oder einer Zange in das Metallbad und Abschlagen der erstarrten Kruste. Man nimmt beim Silberfeinbrennen wohl eine Zwickprobe von der Oberfläche des flüssigen und eine Aushiebprobe vom Untertheile des erstarrten Brandsilbers.

4. Schöpf- und Granulirprobe, die den mittlern Durchschnittsgehalt am sichersten angebende Probe. Schmelzen der Barren von Legirungen edler Metalle in einem Graphittiegel, Umrühren mit einem Eisen- oder Thonstabe, Heraufholen einer flüssigen Probe mittelst kleinen Schöpflöffels von der Sohle des Tiegels und Ausgiessen in dünnem Strahle in ein mit warmem Wasser gefülltes kupfernes Gefäss, welches durch einen Besen in langsam rotirende Bewegung versetzt wird, oder gleich durch einen Reiserbesen und sorgfältiges Trocknen der Granalien. Legirungen unedler Metalle (z. B. Werkblei[2]) werden nach dem Einschmelzen unter Kohlenstaub wohl direct auf eine Eisenplatte ausgegossen (S. 5).

Für die Herstellung von Münzen nimmt man folgende Proben: Barrenprobe von den zu legirenden Metallen; Granalien- oder Tiegelprobe von der eingeschmolzenen Legirung; Stockprobe von Ausschnitten der fertigen Münzen; Cessarienprobe von den, z. B. innerhalb 4 Wochen, erfolgenden zusammengeschmolzenen fehlerhaften, ausschüssigen Münzen.

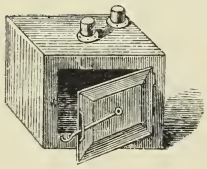
3. Zurichten des Probirgutes. Die Zurichtung von Legirungen besteht in einem Ausplatten und Zerschneiden der dünnen Platten oder es findet directe Benutzung der Granalien statt. — Bei Nichtlegirungen können folgende Operationen erforderlich sein: Legirungen. Nichtlegirungen.

1. Bestimmung der Nässe (Nässprobe). Abwägen von Pro- Nässprobe.

1) Mitchell, pract. Assaying 1868, S. 565 (Bohrvorrichtung). 2) B. u. h. Ztg. 1869, S. 278 (Brixlegg).

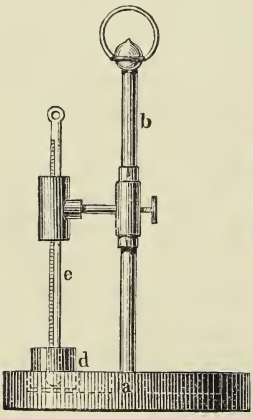
birgut nach einem verjüngten Gewichte (Nässgewicht, z. B. in Freiberg 1 Centner = 75 g) in so viel Centnern oder Kilogrammen, als die betreffende Post wirkliche Centner oder Kilogramme enthält; Erwärmen der Abwage in einer gestielten kupfernen oder eisernen Pfanne oder direct in der abnehmbaren Wagschale auf einem Gestelle über einem geheizten Ofen oder Kohlenbecken unter Umrühren mit einem Spatel so lange, bis eine darüber gehaltene kalte Glas- oder Schiefertafel nicht mehr beschlägt und zwei Wägungen übereinstimmen, ohne dass bei Schwefelverbindungen Geruch nach schwefliger Säure entsteht und bei Anwesenheit organischer Substanzen (Einhalten von Papier) deren Verkohlung eintritt; Auswägen bis auf 0,5 bis 0,25 Pfd. — Zum Trocknen bei 100° C. dienen Wasserbäder in Gestalt von Kästen mit Wasser enthaltendem Zwischenraume (Fig. 1) oder von in einander gesetzten kupfernen oder emaillirt-eisernen Näpfen mit Wasser im Zwischenraume, oder von zwei in einander gesetzten Cylindern (Scheibler's Dampfapparat)[1]); bei erforderlichen ganz bestimmten höheren oder niedrigeren Temperaturen Anwendung der von unten erhitzten Fresenius'schen Trockenscheibe *a* (Fig. 2) von Gusseisen, — 25 cm im Durchmesser, 4 cm dick und von unten durch eine Wärmequelle zu erhitzen; *b* Handhabe, 36 cm hoch; *c* Messingschälchen mit numerirtem Stiele; *d* Gehäuse mit Kupferfeile gefüllt zur Aufnahme des Thermometers *e* — und Luftbäder.[2])

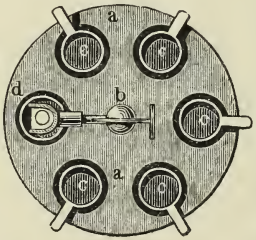
Fig. 1.



Feinreiben.

Fig. 2.





2. Feinreiben der getrockneten Masse unter thunlichster Vermeidung des Stäubens in einem bedeckten Mörser oder auf einer gusseisernen flachen Reibschale.

Sieben.

3. Sieben, seltener in Haar-, als Messingdrahtsieben[3]) von verschiedener Maschenweite (z. B. bei weniger werthvollen Erzen mit 14—20 Löchern, bei werthvolleren mit 28 bis 32 Löchern und mehr pro cm), wobei spröde Substanzen ohne Schwierigkeit durchs Sieb zu bringen sind, solche mit geschmeidigen Beimengungen aber einen ausgeplatteten Rückstand auf dem Siebe hinterlassen (z. B. Erze mit gediegen Silber und Kupfer, Geschmeidigglaserz, Bleikörner in

1) Dingl. 223, 312. Muspratt's Chem. 5, 1635. 2) Bunsen's Luftbad mit Temperaturregulator in Kerl's Grundr. d. Eisenprobirkunst 1875, S. 3. Raulin's Wärmeregulator in Dingl. 227, 263. 3) B. u. h. Ztg. 1868, S. 422 (Handsieb von Josse); 1868, S. 429 (Classirtrommel).

Schlacken und Lechen, Gold- und Silber enthaltende Krätzen (S. 3) u. s. w.); dann entweder bei harter Gangart (Quarz) wiederholtes Aufreiben des Siebfeinen mit der Siebgröbe, bis Alles durchs Sieb hindurchgegangen oder bei weicher Gangart Wägen und Probiren des Rückstandes für sich auf einmal (z. B. silberreichen Rückstand) und des Siebfeinen für sich, nachdem dasselbe auf Glanzpapier gemengt und noch wiederholt durch ein grobes Sieb hindurchgelassen, dann Berechnung des Gesammtgehaltes; Verpacken des zum Probiren fertigen Materials in Holzbüchsen, Gläsern oder Leinwandsäckchen. Zur Aufnahme der Probemehle und Probeposten beim Einwägen zum Probiren dienen wohl sogenannte Mehlscherben aus gewöhnlichem Thone von 80 bis 100 mm äusserem Durchmesser unten, 100—120 mm oben und 40—45 mm Höhe (Ungarn).

Schlämmen.

4. Schlämmen zum Trennen specifisch schwererer Substanzen von leichteren (gerösteter Zinnstein, Goldkies u. s. w.) oder zur Erzielung eines gleichmässigen Korns (Smalteproben) durch Aufrühren der gehörig zerkleinten Masse in Wasser in einem Becherglase, Absetzenlassen und Abgiessen der feinen Trübe; oder im Schulz'schen Schlämmapparate (Fig. 3), indem man aus der Mariotte'schen Flasche *A* durch *d* Wasser auf das zu Schlämmende im Spitzglase 1 fliessen lässt, wo sich dann in den Gläsern 2 und 3 verschiedene Korngrössen und das Feinste im Becherglase *B* absetzt; ferner durch Sichern in einem hölzernen Sichertroge (Fig. 4, 5) von 420 bis 470 mm Länge, 160—210 mm Breite und 35—40 mm Tiefe oder auf einer Schaufel von 400 mm Länge und gleicher Breite (cornische Zinnerzprobe). Zuweilen Prüfung des Ausgeschlämmten nach physikalischen Kennzeichen mittelst Loupe oder mittelst des Löthrohrs (z. B. Silbererze vor der Ansiedeprobe zur Normirung des Bleizuschlages nach anwesenden fremden Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen).

Fig. 3.

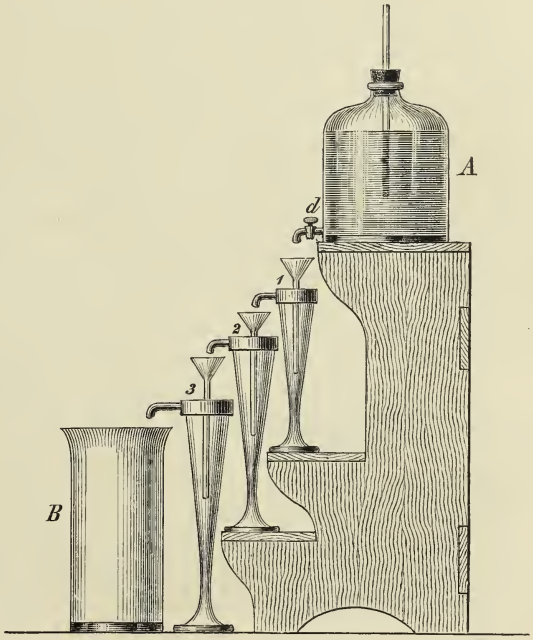


Fig. 4.

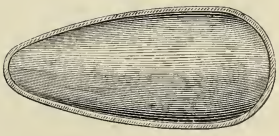


Fig. 5.

Wägen u. Messen.

4. Ein- und Auswägen, Messen. Vor jeder Wägung Prüfung der Wage auf ihren Gleichgewichtszustand und Aufthun der zu wägenden nicht warmen Substanz nicht unmittelbar auf die Wagschale, sondern auf geeignete kleinere Schälchen, Uhrgläser (hygroskopische Substanzen in verschlossene Röhren); jedesmalige Arretirung der Wage beim Auf- und Abnehmen von Gewichten und rasches systematisches Wägen dadurch, dass man stets das nächst niedrigere Gewicht bis zur Herstellung des Gleichgewichtes auflegt; Umschalen behufs genauester Wägung; richtiges Wägen bei auch nicht im Gleichgewichte befindlicher Wage dadurch, dass man die abzuwägende Substanz auf die eine Wagschale legt, auf die andere Tarirstoffe (Zinnfolie, Schrot, Kornblei u. s. w.) bis zum Gleichgewichte, die Wage arretirt, die abgewogene Substanz fortnimmt und dafür Gewichte bis zum Gleichgewichte auflegt, welche dann das richtige Gewicht angeben.

Einwägen.

1. Einwägen, und zwar a) pulverförmigen Probirgutes. Ausschütten desselben getrocknet auf Glanzpapier, Ausbreiten in spiralförmigen Windungen mit dem Probenlöffel, Zusammenziehen in radialen Streifen nach der Mitte, Herausnehmen von Masse mit dem Probenlöffel von unten nach oben aus dem Häufchen; Aufziehen der mit den Gewichten auf der linken Wagschale versehenen Wage und Ausschütten des Inhalts des Löffels bei leisem Klopfen an dessen Stiel auf das Schälchen der andern Wagschale bis zum Gleichgewichte, nachdem bei zu Viel jedesmal unter Arretirung der Wage das Nöthige wieder herausgenommen. — Abwägen grösserer Mengen auf einem mit Kornblei oder Schrot tarirten Uhrglase, bei hygroskopischen Substanzen in 12—14 cm langen und 8—10 mm weiten zugekorkten Glasröhren, welche erst mit dem Inhalte, dann nach Ausschütten einer entsprechenden Probemenge wieder gewogen werden.

b) Legirungen. Herstellung von Granalien (S. 5) oder kleiner Streifchen oder Splitterchen (S. 4) aus denselben, Ansammeln in einer Glas- oder Kupferschale und Transportirung derselben mit der Pincette auf das Schälchen der rechten Wagschale, während die Gewichte auf der linken liegen.

c) Zuschläge. Das Wägen geschieht minder genau entweder direct auf dem Schälchen der Wagschale, wenn dieses von der Substanz nicht angegriffen wird, sonst auf einem tarirten Uhrglase.

Auswägen.

2. Auswägen der Könige u. s. w. Aufsetzen des Königs mit der Pincette auf das Schälchen der linken Wagschale und der Gewichte auf die rechte, indem beim Auflegen oder Abnehmen der Gewichte die Wage jedesmal arretirt werden muss.

Auswägen und procentales Angeben des Metallgehaltes auf den fiskalischen Hütten zu Freiberg u. s. w. bei Abrundung geringerer Gewichtsgrössen pro Ctnr. à 100 Pfd. trocknes Erz:

bei Au von 0,0005 zu 0,0005 Pfd. (0,25 g),
„ Ag bis 0,25 Pfd. von 0,005 zu 0,005 Pfd. (2,5 g),
„ Ag mit über 0,25 bis zu 2 Pfd. von 0,01 zu 0,01 Pfd. (5 g),
„ Ag von mehr als 2 Pfd. von 0,02 zu 0,2 Pfd. (10 g),
„ Pb von 5 zu 5 Pfd. } durch alle Gehaltsstufen.
„ Cu „ 1 „ 1 „ }

3. Messen der Zuschläge, z. B. bei silberfreiem Kornblei für die Ansiedeprobe mit geaichten grösseren, mit Nummern auf dem Stiele versehenen Probelöffeln oder in einer an der Seite mit einem Stöpsel geschlossenen Glasröhre, deren anderes Ende einen mit Skala versehenen Holzcylinder aufnimmt. Messen.

5. Beschicken des Probirgutes. Entweder directes Einschütten des Probirgutes in das Probirgefäss ohne alle Zuschläge (z. B. beim Rösten) oder Versehen desselben mit Zuschlägen in der Weise, dass Modificationen.

1. das Probirgut zu unterst in das Probirgefäss kommt, darauf der Reihe nach die einzelnen Zuschläge, ohne dass umgerührt wird, wo dann weniger leicht ein Aufblähen der Massen beim Erhitzen stattfindet (Beschickungen mit einem Kohlengehalte, z. B. Bleiprobe mit Potasche, Mehl und Eisen); Ohne Mengen.

2. das Probirgut zu den bereits im Probirgefässe enthaltenen Zuschlägen gethan und Alles umgerührt wird, wenn kein Aufblähen in der Hitze zu befürchten ist (z. B. Bleiprobe mit Potasche, Ansiedeprobe); Mengen im Probirgefässe.

3. das Probirgut mit den Zuschlägen vor dem Einthun ins Probirgefäss in einer etwa 140 mm langen und 40 mm weiten kupfernen Mengkapsel (Fig. 6) mit einem Spatel gemengt und mittelst deren 20 mm weiten Schnabels unter Nachhilfe mit einem Borstenpinsel ins Gefäss gethan oder zuvor in einer Reibschale von Stein (Porzellan, Serpentin, Achat) oder Metall (Stahl, Gusseisen, Messing) innig zusammengerieben wird, wenn es sich z. B. um eine kräftige chemische Reaction handelt (z. B. Eisenproben, Zinnproben). — Offene kupferne Mengen in der Mengkapsel.

Fig. 6.

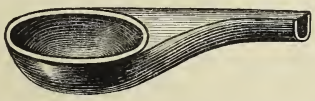


Fig. 6a.

Mengkapseln (Fig. 6a) mit Stiel dienen zum Mengen der Beschickung oder zur Aufnahme der Beschickungsbestandtheile hinter einander und zum Einschütten derselben in den im geheizten Windofen stehenden oder in einen sonst glühenden Tiegel (Bleiproben, englische Kupferprobe u. s. w.).

II. Chemische Probirarbeiten. (K. Pr. 26.)

6. Classification. Diese Arbeiten zerfallen in solche auf trocknem und nassem Wege und sind entweder Vorarbeiten (Rösten, Ansieden) oder Hauptarbeiten (Schmelzen u. s. w.). Trockne u. nasse Pr.

7. Arbeiten auf trocknem Wege. Dieselben werden entweder bei Temperaturen unter Schmelzhitze ausgeführt (Glühen, Brennen, Calciniren, Rösten) mit oder ohne Zutritt von Luft, oder in Schmelzhitze (Schmelzen), oder es sollen durch Hitze flüchtige Substanzen ausgetrieben und ihre Dämpfe zu Flüssigkeiten (Destillation) oder zu festen Körpern (Sublimation) condensirt werden. Trockne Operationen.

Glühen. 1. Glühen, Brennen, Calciniren.[1]) Erhitzen ohne zu schmelzen: a) in einer neutralen Atmosphäre, zum Austreiben flüchtiger Substanzen (z. B. Wasser und Kohlensäure aus Eisenerzen und Galmei in Röst- oder Bleischerben), zum Verändern des Aggregatzustandes (z. B. Ausglühen von Gold- und Silberlegirungen vor dem Ausplatten, der Goldröllchen behuf des Sinterns u. s. w.);

b) bei Luftabschluss in bedeckten Tiegeln oder Tuten zur Zerlegung höherer Schwefel- und Arsenmetalle (Schwefel- und Arsenkies bei der trocknen Blendeprobe), zum Reduciren (Glühen von Zinnstein mit Kohle) oder zum Arseniciren oder Desarseniciren (Nickel- und Kobaltprobe);

c) bei Luftzutritt auf Röstscherben (Aschenbestimmung von Brennmaterialien, Verbrennen von Bitumen im Kupferschiefer und Kohleneisenstein, Oxydation von Cementkupfer u. s. w.);

d) mit Reagentien zum Aufschliessen von in Säuren unlöslichen Substanzen (z. B. Silicate mit dem 4fachen eines Gemenges von 13 Kaliumcarbonat und 10 wasserfreiem Natriumcarbonat in Platintiegeln).

Rösten. 2. Rösten. Erhitzen von Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen bei Luftzutritt in solcher Temperatur, dass keine Schmelzung eintritt, wohl aber eine Oxydation stattfinden kann, bei welcher unter Verflüchtigung von schwefliger, arseniger, zuweilen auch antimoniger Säure Metalloxyde erzeugt werden sollen. Verfahren: Ausbreiten des pulverförmigen Probirgutes auf einem flachen, glatten, dünnwandigen Röstscherben (Fig. 7) von nicht sehr feuerfestem Thone von etwa 50—52 mm lichter Weite und 8—10 mm Tiefe, — ausgestrichen mit Röthel, Kreide oder Braunstein und nöthigenfalls seitlich mit einem dieser Stoffe gezeichnet, — in der Weise, dass von der Mitte nach dem Rande hin mittelst eines Spatels zur Vergrösserung der Oberfläche radiale Furchen hergestellt werden; Erhitzen des Scherbens in der Muffel des Muffelofens (Fig. 25) bei um so langsamer steigender Temperatur zum Glühen, je leichtschmelziger das Probirgut (Antimon- und Arsenmetalle sind meist leichtschmelziger als Schwefelmetalle, sehr leichtschmelzig Schwefelantimon, Bleisulfat und quecksilberhaltiges Fahlerz), wobei man bei offener Muffelmündung in diese eine niedrige, nach vorn sich fortsetzende Lage von sich berührenden Holzkohlenstückchen legt, welche in Gluth gerathend die Oxydationsluft erhitzen; Umdrehen des Scherbens von Zeit zu Zeit um 180°; Herausnehmen aus der Muffel, wenn das Glühen der Masse nachlässt und Beendigung der Oxydation, wenn die heisse Probe nicht mehr dampft, nicht mehr nach schwefliger oder arseniger Säure riecht und der Metallglanz einer erdigen Beschaffenheit gewichen ist, widrigenfalls der Scherben nochmals bis zum Eintritte dieser Kennzeichen eingesetzt werden muss; Aufreiben des etwa ein wenig gesinterten Röstgutes im Scherben mit dem etwa 16 mm dicken eisernen

Fig. 7.

1) Gaslampen in Dingl. 224, 617; 225, 83 (Müncke). Fresen. Ztschr. 1879, S. 257 (Ebell). Bunsenbrenner von Glas in Dingl. 227 85, 398.

Knopfe *b* eines mit Holzhandhabe versehenen Röstspatels (Fig. 8) von 195 mm Länge, nachdem die Masse mit dessen stählerner Schneide *a* vom Rande abgelöst worden; noch ein- oder mehrmaliges fortgesetztes Rösten bei jedesmaligem vorherigen Aufreiben; dann Mengen der Masse mit 1—2 Vol. Holzkohlenpulver oder 20—25 Proc. Graphit, Glühendmachen des Scherbens in der Muffel, wobei die in der Oxydationsperiode gebildeten Sulfate, Antimoniate und Arseniate zu Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen unter Entweichen von flüchtigen Oxydationsproducten reducirt werden (reducirendes Rösten), welch erstere sich dann, nachdem aller Kohlenstoff verbrannt ist (zu erkennen an der Art des Glühens) unter Verlust von schwefliger, arseniger und antimoniger Säure wieder in Oxyde umwandeln, denen sich aber stets neugebildete Sulfate, Antimoniate und Arseniate zugesellen, welche, wo es auf möglichst vollständige Röstung ankommt (z. B. bei Kupfererzen, weniger bei Bleierzen), nur durch noch 2—3mal wiederholtes Aufreiben des Probirgutes, Einmengen von Kohle und Glühen bis nach vollständig verbrannter Kohle entfernt werden können, wobei aber zuletzt immer noch geringe Mengen von Sulfaten zurückbleiben; Mengen des hinreichend erkalteten Röstgutes in einem eisernen Mörser mit 20—50 Proc. Ammoniumcarbonat, Bildung eines conischen Häufchens aus der Masse auf dem Röstscherben, Bedecken desselben mit einem leeren Röstscherben und rasches Glühen, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr zeigt, wo dann die letzten Antheile Schwefelsäure im Röstgute als Ammoniumsulfat verflüchtigt sind (Blei- und Wismuthsulfat werden durch Ammoniumcarbonat nur unvollständig zerlegt); Herausnehmen, Erkaltenlassen und Aufreiben der Probe im Mörser. — Modificationen: Bei strengflüssigen Erzen u. s. w. (z. B. Kupferkies) Zusatz von Kohlenpulver oder Graphit zum rohen Röstgute behufs Abkürzung der Röstzeit; sehr langsames Erhitzen Dämpfe entlassender, leichtflüssiger Substanzen (z. B. quecksilberhaltiges Fahlerz); Steigerung der Rösttemperatur nicht mehr als nöthig zur Verminderung der Metallverluste (z. B. an Silber und Gold), welche besonders bei Antimon, Arsen und Zink enthaltenden Erzen u. s. w. entstehen.

Fig. 8.

3. Schmelzen. Versetzen des Probirgutes für sich (z. B. Werkblei beim Abtreiben) oder mit Zuschlägen in den flüssigen Zustand, wobei sich die erfolgenden Producte (Metallkönig oder Regulus, Speise, Stein, Schlacke) nach dem specifischen Gewichte über einander absetzen und entweder nach dem Erkalten und Zerschlagen des Thonschmelzgefässes getrennt (z. B. Blei- und Kupferproben in Tuten, Silber- und Goldproben in Tiegeln) oder in noch flüssigem Zustande in eiserne oder broncene Ausgüsse ausgegossen werden, in denen alsdann die Separation stattfindet (z. B. Bleiprobe im eisernen Tiegel, Ansiedeprobe); zuweilen Einziehen flüssiger oxydischer Substanzen unter Zurücklassung eines Metallkornes in die porösen Gefässwände (z. B. Werkbleiabtreiben und Kupfergaarmachen auf der Kapelle). Schmelzen.

Nach dem Zwecke des Schmelzens unterscheidet man: Schmelzarten.

a) Oxydirendes Schmelzen, wobei als Oxydationsmittel auf-

treten können: der Sauerstoff der Luft und alsdann Erforderniss von offenen Gefässen (Kapellen, Ansiede- und Röstscherben) im Muffelofen erhitzt (z. B. Abtreiben von Werkblei, Gaarmachen des Kupfers auf dem Scherben, Kobalt-, Nickelprobe); sauerstoffabgebende Zuschläge, alsdann Zulässigkeit offener oder bedeckter Gefässe (Tiegel, Tuten), sowie der Muffel-, Wind- und Gebläseöfen (Salpeter bei der cornischen Kupferprobe und bei der Chromprobe, Bleioxyd bei Brennmaterial-, Silber- und Goldproben) oder beide zugleich (Ansiedeprobe, Gaarmachen von Schwarzkupfer auf dem Scherben). Die erzeugten Oxyde werden seltener von dem porösen Schmelzgefässe (Kapelle) aufgenommen, als für sich (Ansieden von silberarmem Blei) oder durch zugeschlagene Solvirungsmittel (Borax, Glas u. s. w.) verschlackt.

b) Reducirendes Schmelzen. Selten für sich allein ausgeführt mit Reductionsmitteln (Kohle, Mehl, Colophonium, Cyankalium u. s. w.), als gleichzeitig mit Flussmitteln (Potasche, Soda) zur bessern Ansammlung der reducirten Metalltheilchen (z. B. aus Bleiglätte, Weissbleierz) oder mit Reductions-, Fluss- und Solvirungsmitteln (Borax, Glas, Phosphorsalz) und alsdann bei gleichzeitiger Anwendung einer gewissen niedrigen Temperatur, bei welcher sich ein Metalloxyd reduciren soll, während schwerer reducirbare Metalloxyde sich gleichzeitig mit anwesenden Erden verschlacken (z. B. Proben für geröstete Blei-, Kupfer- und Zinnerze). — Anwendung von Muffel-, Wind- und Gebläseöfen, sowie geräumiger Schmelzgefässe (Tuten und Tiegel) wegen Aufblähens der Schmelzmassen durch Bildung von Kohlenoxydgas, welches sich oberhalb des Gefässes entzündet (Flammen der Proben); Normirung der Schmelzzeit gewöhnlich vom Aufhören des Flammens an.

c) Solvirendes Schmelzen. Seltener für sich in Anwendung (Smalteprobe, Lechprobe), als in Verbindung mit einem oxydirenden (S. 11) oder reducirenden Schmelzen (S. 12).

d) Präcipitirendes Schmelzen. Zerlegung von Schwefelmetallen (Blei-, Wismuth-, Antimonprobe) oder von Arsenmetallen (Probe für Blei- und wismuthhaltige Nickel- und Kobalterze) durch Eisen, wobei durch passende Zuschläge entweder die Entschwefelung der Metalle begünstigt (Potasche, Soda, schwarzer Fluss) oder auf die Verschlackung erdiger u. s. w. Beimengungen hingewirkt wird (Borax, Glas, Alkalien).

e) Mischendes Schmelzen, zur Herstellung von Legirungen durch Zusammenschmelzen von Metallen (Gold und Silber bei der Quartation).

f) Umschmelzen, zur Hervorbringung einer andern Gestalt des Probirgutes, z. B. bei der Granalienprobe (S. 5).

g) Saigerschmelzen (Saigern). Ausschmelzen leichtschmelziger Stoffe aus strengflüssigeren (Schwefelantimonprobe).

Sublimiren u. Destilliren.

4. Sublimiren und Destilliren. Erhitzen des Probirgutes für sich oder mit Zuschlägen in Tiegeln, Röhren oder Retorten zur Verflüchtigung von Substanzen und Condensation der Dämpfe als Sublimate (Fliegenstein, Schwefelblumen, Realgar) oder Destillate (Quecksilber, Zink) in passenden Vorlagen.

8. Arbeiten auf nassem Wege. Dieselben können folgende sein für:

Nasse Arbeiten.

1. Gewichtsanalytische Proben. [1])

Gewichtsanalytische Proben.

a) Auflösen des Probirgutes in Säuren in mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschalen oder im Bauchkolben (Fig. 9), welcher stehend mit Trichter versehen angewandt oder geneigt gelegt wird zur Verhütung eines Spritzens aus dem Halse heraus; Erhitzen des Gefässes auf dem Sandbade oder auf einem Drahtgitter über der Lampe, bis vollständige Lösung erfolgt ist oder ein Erzspuren u. s. w. nicht mehr zeigender Rückstand bleibt.

Fig. 9.

Bei durch Säuren Erz einschliessenden Schwefel ausscheidenden Schwefelmetallen: Abdampfen der Lösung zur Trockne in einer Porzellanschale, Erhitzen derselben über der Lampe zum Verbrennen des Schwefels, Digeriren des Rückstandes mit wenig Säure, Zusatz von Wasser, vorsichtiges theilweises Filtriren, nochmalige Behandlung des Rückstandes mit Säure, Eindampfen, abermaliges Verbrennen von Schwefel u. s. w. — Bei erforderlichem Luftabschlusse Anwendung eines Kolbens *a* (Fig. 10) mit Kautschukpfropf *b* und bei *f* geschlitztem und bei *e* mit einem Glasstäbchen geschlossenen Kautschukrohre *c d*.

Fig. 10.

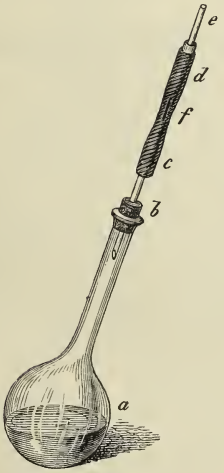
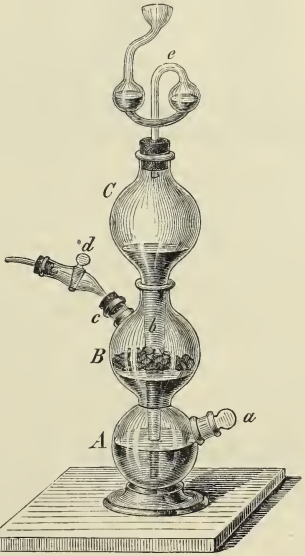


Fig. 11.



b) Abdampfen der Lösung in dem Glaskolben (schwedische Kupferprobe, Bleisulfatprobe) oder in der bedeckten Porzellanschale im Sandbade, auf der Lampe oder im Wasserbade.

c) Fällung, entweder der filtrirten oder nichtfiltrirten Lösung oder bei einer eingedampften trocknen Masse Befeuchten derselben mit wenig Säure, Aufkochen nach einiger Zeit mit Wasser, Filtriren u. s. w.

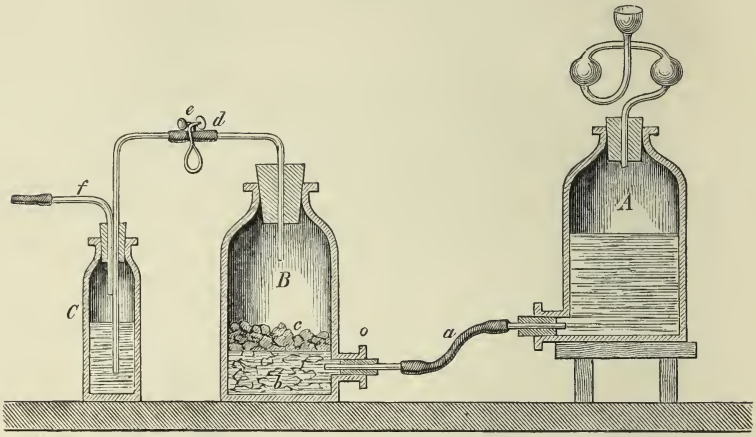
---

1) Rammelsberg, quant. Analyse, Berlin 1863. Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen 1861. Sonnenschein, quant. Analyse, Berlin 1864. Rose-Finkener, Mineralchemie, Leipzig 1865. Fresenius' quant. Analyse, 6. Aufl. 1871 u. f. Classen, quant. Analyse, Stuttgart 1857. Menschutkin, analyt. Chemie, Leipzig 1878. Bolley, techn.-chem. Unters., Leipzig 1879. Muspratt's techn. Chemie, 3. Aufl. (am Schlusse der einzelnen die Metalle betreffenden Artikel).

Zur Fällung mit Schwefelwasserstoff dient zweckmässig der Kipp'sche Apparat (Fig. 11):

C Glaskugel zur Aufnahme von verdünnter Schwefelsäure aus dem Trichterrohre *e*, welche durch den Ansatz *b* in die Glaskugel *A* tritt, darin emporsteigt, mit Schwefeleisen oder Schwefelcalcium in der Kugel *B* in Berührung kommt und das Gas entwickelt, welches durch das Hahnrohr *d* im Tubulus *c* (auch zum Einfüllen von Schwefeleisen dienend) austritt. *a* Tubulus zur Entleerung von *A*. — Debray's Apparat (Fig. 12):

Fig. 12.



A Gefäss für verdünnte Schwefelsäure mit Sicherheitsrohr und mit Kautschukrohr *a*. *B* Gefäss mit einer so hohen Schicht Glassplittern *b*, dass das darauf liegende Schwefeleisen sich über der Oeffnung *o* befindet. *d* Glasröhre mit Quetschhahn *e*. *C* Waschgefäss. *f* Gasableitungsrohr. Beim Oeffnen des Hahnes *e* fliesst Säure aus *A* in *B* und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff; bei geschlossenem Hahne wird die Flüssigkeit wieder aus *B* nach *A* zurückgedrückt. Durch höhere Stellung von *A* lässt sich der Gasdruck verstärken. — Statt durch Schwefelwasserstoff kann die Fällung auch durch unterschwefligsaures Natron geschehen.

d) Filtriren. Gewöhnliches Verfahren auf einem mit Papierfilter versehenen, nöthigenfalls mit Uhrglas bedeckten Trichter mit 60° Wandneigung, oder rascheres Filtriren mit Wasserluftpumpe [1]) oder comprimirter Luft [2]). Fig. 13, Filtrirvorrichtung mit Wasserluftpumpe, mit *a* zu verbinden. Filtrirkolben oben mit einer durchlöcherten Kautschukplatte zur Aufnahme des Trichters versehen, darunter punktirtes Reagensgläschen zum raschen Absaugen von etwas Flüssigkeit; Aussüssen des Rückstandes [3]) mit der Spritzflasche (Fig. 14).

Fig. 13.

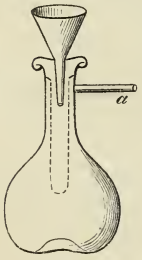
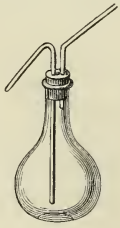


Fig. 14.



e) Decantiren, Abgiessen der Flüssigkeit von Niederschlägen, die sich gut absetzen, unter wiederholtem Aufgiessen von Wasser und Entlassen des

1) Fresen., quant. Analyse 1871, S. 97. Dess. Ztschr. f. analyt. Chem. 2, 359; 4, 46; 1875, S. 308. 2) Fresen. Ztschr. 16, 92. Dingl. 225, 81, 105. 3) Bunsen, Auswaschen der Niederschläge, in Fresen. Ztschr. 8, 174.

festen Körpers durch Umkippen des mit Wasser gefüllten Decantirgefässes (z. B. aus geradwandigem Kolben, Fig. 15) in ein anderes Gefäss (Tiegel, Schale u. s. w.) behuf des Trocknens u. s. w. (gefälltes Kupfer und Gold, durch Kochen mit Säure gereinigter Zinnstein) oder Abfiltriren des Niederschlages und nöthigenfalls auch des nach dem Abgiessen der Decantirwässer bleibenden Absatzes.

Fig. 15.

f) Trocknen der Niederschläge.[1]) Trocknen des Filters[2]) im mit Papier überdeckten Trichter im Luft- oder Wasserbade, oder des aus dem Trichter genommenen zusammengeklappten Filters erst zwischen Fliesspapier, dann im bedeckten Röstscherben im Muffelofen (Bleiprobe mit Schwefelsäure).

g) Glühen der Niederschläge. Erhitzen der Substanz, wenn solche nicht auf dem getrockneten Filter[3]) gewogen wird, mit dem Filter im Röstscherben nach abgehobenem Deckel, oder vorsichtiges Abnehmen des Niederschlages vom Filter, Verbrennen des

Fig. 16.

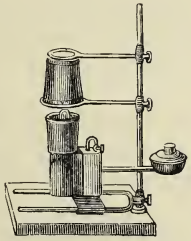
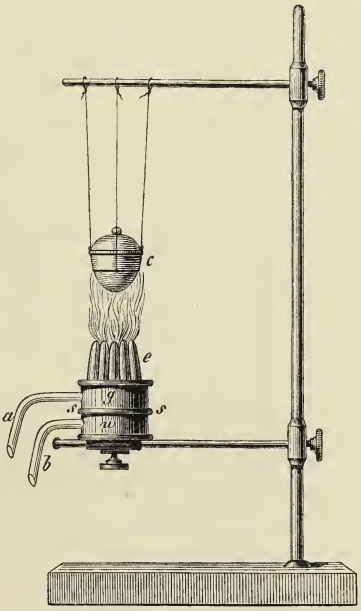


Fig. 17.



letzteren aufgerollt und mit Platindraht umwickelt über der Flamme, oder direct auf dem Deckel eines Platintiegels oder im Röstscherben, Glühen des Rückstandes nebst Filterasche im Röstscherben (Fig. 7) im Muffelofen oder im Platin- oder Porzellantiegel über einem Bunsenschen Brenner, einer gewöhnlichen Spirituslampe (Fig. 16) oder einer Gebläselampe[4]) (Fig. 17).

s s Scheidewand zum Abschluss des Windraumes *w* vom Gasraume *g*. *e* fünf Argandbrenner, deren Innenröhren bis in *w*, die Aussenröhren nur bis in *g* reichen. *a* Rohr für Leuchtgas, *b* für Gebläseluft. *c* Tiegel.

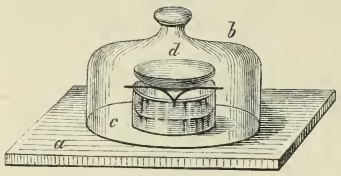
Nöthigenfalls Erkaltenlassen des Tiegels, der Schale u. s. w., im Exsiccator (Fig. 17a), mit Aetzalkalien, Chlorcalcium oder

1) Mürrle in Pforzheim liefert sehr zweckmässig combinirte Destillirapparate und Sandbäder mit Dampf- und Lufttrockenschränken (z. B. in Berliner Bergakademie). — Bestimmung der Niederschläge ohne Filtriren, Auswaschen und Trocknen in Fresen. Ztschr. 1877, 157; 1879, S. 14. 2) Filtrirpapiere in Fresen. Ztschr. 16, 59; 18, 246, 260. 3) Fresen. Ztschr. 1875, S. 328. 4) Gebläselampe von Müncke in Dingl. 231, 265.

Schwefelsäure in *c* versehen. (Am stärksten zieht Aetznatron Wasser an, dann folgen Aetzkali und zuletzt Chlorcalcium). *a* Mattgeschliffene Glasplatte. *b* Glasglocke.

Maassanalytische Proben.

Fig. 17a.



2. Volumetrische oder maassanalytische Proben [1]) (S. 1). Bestimmung einer in Lösung versetzten Substanz aus dem Volumen der Lösung eines andern in Lösung befindlichen Körpers, welcher mit ersterem eine bestimmte Reaction hervorbringt und dessen Wirkungswerth (Titer) für die Volumeinheit seiner Lösung (titrirte Flüssigkeit) bekannt ist, wo dann aus der verbrauchten Menge der Normalflüssigkeit der gesuchte Gehalt durch Rechnung sich ergiebt.

Endreaction.

Die Endreaction, zuweilen nur durch eine Aenderung einer noch besonders hinzugesetzten Substanz (Indicator) zu bemerken, kann sich kundgeben:

a) bei Sättigung einer Base oder Säure mit der Normallösung (Sättigungsanalysen) an eintretender Farbenänderung oder Entfärbung der an und für sich (Cyankalium-Kupferprobe) oder durch einen Indicator (Lackmus, Rothholz) gefärbten Lösung (Säuren, Alkalicarbonate);

b) bei Fällung (Fällungsanalysen) des zu bestimmenden Körpers mittelst der Normallösung durch Aufhören der Fällung (Gay-Lussac'sche Silberprobe) oder Veränderung eines hinzugefügten Indicators (Schaffner'sche Zinkprobe, Pelouze'sche Kupferprobe, Silber-Rhodanprobe), zuweilen durch Tupfproben (Zusammenbringen eines Tröpfchens Probe- und Indicatorflüssigkeit mittelst Glasstabes auf einer Porzellanplatte oder neben einander auf Filtrirpapier, so dass die Ränder in einander fliessen, oder Herabfliessenlassen eines Tropfens Probeflüssigkeit über ein mit Indicatorsubstanz versehenes Papier u. s. w.);

c) bei Oxydation oder Reduction des zu ermittelnden Körpers (Oxydations- und Reductionsanalysen) mittelst der Normalflüssigkeit durch Auftreten oder Verschwinden gewisser Farben ohne zugesetzten Indicator (Chamäleonproben) oder mit solchem (Stärke bei Kupferproben, Braunsteinproben u. s. w.).

Manipulationen.

Die vorkommenden Operationen können sein:

a) Lösen, die Versetzung der Probesubstanz in löslichen Zustand, wie bei 1a (S. 13).

b) Die Herstellung der Titerflüssigkeit (Titerstellung) und zwar

α) durch Auflösen einer gewogenen Menge eines festen reinen Körpers und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volum, so

1) Schwarz, Maassanalyse, Braunschweig 1853 und 1873. Schwertfeger, Maassanalyse, Regensburg 1857. Gräger, Maassanalyse, Weimar 1866. Fleischer, Maassanalyse, Leipzig 1867. Ders., Titrirmethode, Leipzig 1871. Rieth, Volumetrie, Bonn 1871. Mohr, Titrirmethode, Braunschweig 1874. Muspratt's Chemie 7, 167.

dass sich unmittelbar der Wirkungswerth einer Volumeinheit der Lösung ergiebt, und zwar nennt man die Flüssigkeiten Normallösungen, wenn man so viel Gramm der Substanz zu 1 l aufgelöst hat, dass dieselben dem Atomgewichte des Körpers gleichen, und Zehntel-Normallösungen, wenn die einem Zehntel-Atomgewichte entsprechende Menge Substanz zur Lösung genommen ist;

β) durch Auflösen einer ungewogenen Menge des festen Körpers zu einer entsprechend verdünnten empyrischen Lösung, deren Wirkungswerth dadurch bestimmt wird, dass man dieselbe auf ein abgemessenes Volum einer Lösung mit bekannter Menge des zu ermittelnden Körpers bis zum Eintritte des Reactionsendes wirken lässt und aus dem verbrauchten Volum der empyrischen Lösung deren Titer findet.

Fig. 18.

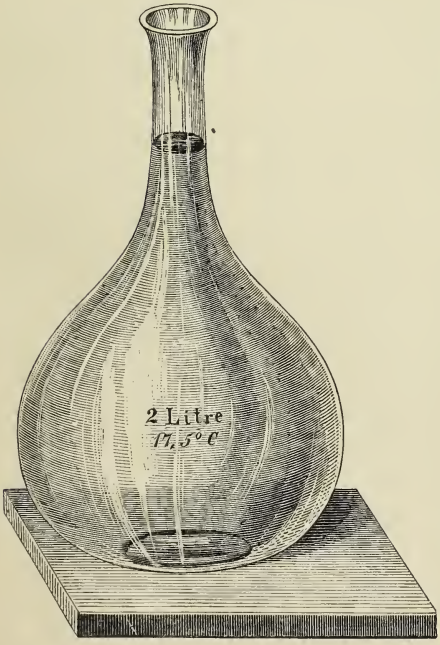
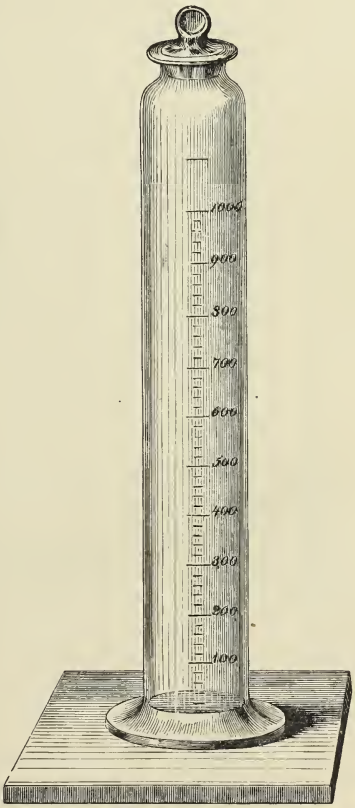


Fig. 19.



Veränderliche titrirte Flüssigkeiten müssen von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt geprüft werden.

c) Das Abmessen und Titriren der Probeflüssigkeit. Man bedarf

α) Zum Abmessen: Stöpselmessflaschen (Fig. 18), bis zu einer Marke am Halse in 1, $^1/_2$, $^1/_4$ l und weniger (200, 100 ccm u. s. w.) eingetheilt; Mischcylinder (Fig. 19) mit Stöpsel von 1 und 2 l Inhalt, in ccm eingetheilt, um Abmessungen oder Verdünnungen oder eine Mischung von Flüssigkeiten in bestimmten Verhältnissen vorzunehmen; Pipetten, und zwar Messpipetten (Fig. 20), in ganze und Zehntel ccm getheilt, oder Vollpipetten (Fig. 21), bis zu einer Marke eine gewisse Anzahl ccm enthaltend, zur Ueberführung von

Fig. 20.

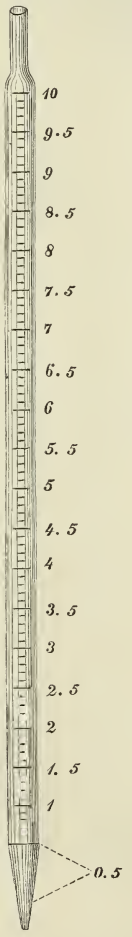
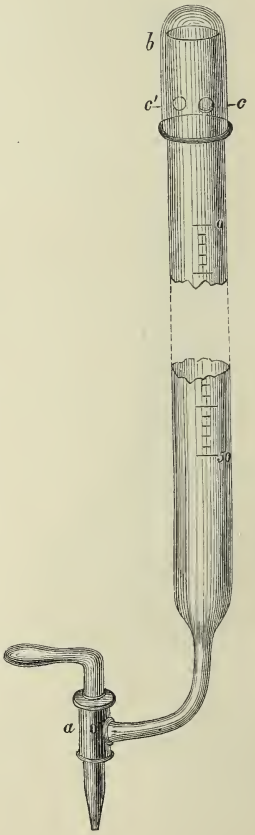


Fig. 21.

Fig. 22.

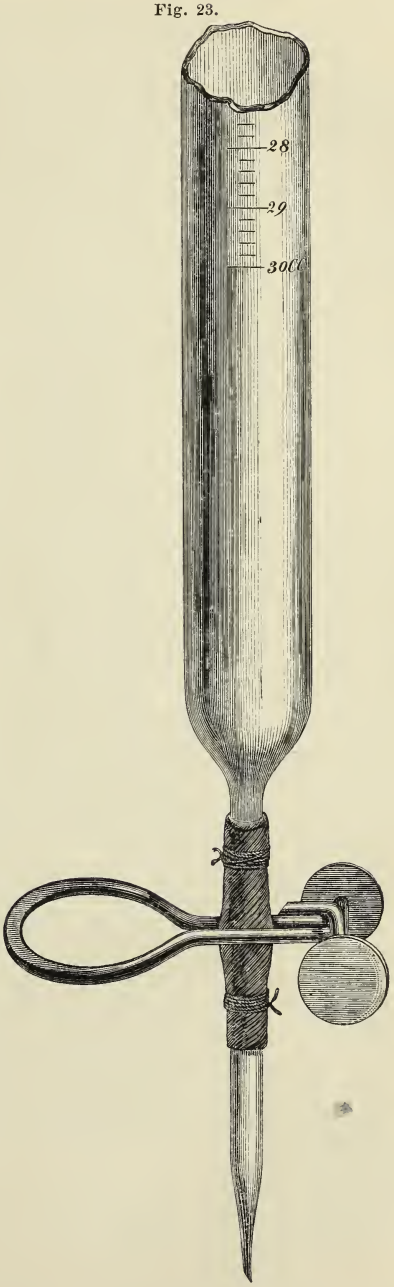


bestimmten Mengen Probeflüssigkeit in ein Becherglas, einen Kolben u. s. w., wobei das untere Ende der Pipette entweder an die Gefässwand gehalten wird (p. à l'écoulement) oder frei ist (p. à l'écoulement libre). — Stohmann's Heberpipette zur Entnahme klarer Flüs-

sigkeiten über Niederschlägen weg oder giftiger, übelriechender u. s. w. Flüssigkeiten.

β) Beim Titriren: Büretten [1]), zum Abmessen der verbrauchten Anzahl ccm titrirter Flüssigkeit, welche bis zum Eintritt der Endreaction daraus in das abgemessene Volum Probeflüssigkeit entlassen ist. Zweckmässiges Einklemmen zweier Büretten in ein Stativ zum Abmessen der Probe- und Normallösungen. Für alle Zwecke geeignet ist die Glashahnbürette (Fig. 22) mit Hahn *a* und Glocke *b* zum Schutze gegen Staub, an letzterer die Oeffnungen *c c'* zum Zutritt von Luft. Die einfachere Mohr'sche Quetschhahnbürette mit Kautschukquetschhahn (Fig. 23) ist unbrauchbar, wenn das Gummi als organischer Körper zersetzend auf die titrirte Flüssigkeit (z. B. Chamäleon) wirkt.

Fig. 23.



3. Colorimetrische Proben. Dieselben beruhen darauf, dass gleiche Volumina gleich stark gefärbter Lösungen auch gleiche Mengen färbender Substanz enthalten; durch Vergleichung gleich stark gefärbter Flüssigkeiten unter Berücksichtigung des Volums schliesst man auf den Gehalt an dem zu bestimmenden färbenden Körper. Es kommen hierbei ähnliche Operationen vor, wie bei gewichtsanalytischen Proben: Lösen, Fällen u. s. w., ausserdem Vergleichung der gefärbten Probeflüssigkeiten mit Musterflüssigkeiten in Röhren oder oblongen Gläsern von bestimmten Querdimensionen; Abmessen der Lösungen in calibrirten Cylindern oder Porzellanmensuren u. s. w.

Colorimetr. Proben.

1) Stender's Glasfabrik in Lampspringe (Hannover) liefert graduirte Glasgefässe mit in den Theilstrichen eingebrannter rother Emaille. — König's Ventilbürette in Dingl. 217, 134; Kleinert's Chamäleonbürette in Fresen. Ztschr. 1878, S. 183; Bürettenstative in Dingl. 222, 465; 229, 366; Fresen. Ztschr. 1877, S. 82, 228. Bezugsquellen für Büretten u. s. w.: Ch. F. Geissler u. Sohn in Berlin, Mechaniker Talg ebend., Zimmerstr. 5.

III. Probiröfen. (K. Pr. 40.)

Classification.

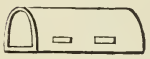
9. Allgemeines. Die Auswahl eines Probirofens wird hauptsächlich bedingt durch die Höhe der zu erzielenden Temperatur und ob man darin eine oxydirende oder reducirende Wirkung oder nur ein Glühen, Schmelzen, Sublimiren oder Destilliren herbeiführen will, und unterscheidet man in dieser Hinsicht Muffel-, Zug- oder Wind-, Gebläse-, Sublimir- und Destilliröfen, deren Construction hauptsächlich durch das zu Gebote stehende Brennmaterial (flammendes oder glühendes) variirt wird. Ueber die Anordnung der Oefen und die Einrichtung von Probirlaboratorien[1]) s. K. Pr. 69.

Einrichtung.

Anwendbarkeit.

10. Muffelöfen.[2]) Dieselben enthalten als Haupttheil eine feuerfeste thönerne, seltener eine eiserne Muffel (Fig. 24), vorn offen, hinten geschlossen, der halbcylindrische Körper meist mit seitlichen Zuglöchern versehen, entweder fest mit Boden (Muffelblatt) verbunden oder lose darauf stehend, von Aussen durch Glühe- oder Flammenfeuer erhitzt und das Probirgefäss aufnehmend. Diese Oefen sind für Oxydationsprocesse (Rösten, Werkbleiabtreiben, Kupfergaarmachen u. s. w.) unbedingt erforderlich, eignen sich aber auch für Operationen, bei denen es nur auf Wärmeerzeugung ankommt (Glühen, reducirendes und solvirendes Schmelzen u. s. w.), insofern nur Temperaturen verlangt werden, welche nicht viel über den Schmelzpunkt von Gold und Kupfer (etwa 1200°) hinausgehen (also nicht für Roheisenproben), nutzen jedoch in letzterem Falle das Brennmaterial weniger vollständig aus und sind lästiger zu bedienen, als Wind- und Gebläseofen, bei welchen die Probirgefässe direct in dem glühenden Brennmateriale stehen oder mit dessen Flamme in Berührung kommen. Probirgefässe ohne Fuss (Röst- und Ansiedescherben, Bleischerben, Kapellen) lassen die Hitze in Muffelöfen rascher zum Probirgut gelangen, als solche mit Fuss (Blei- und Kupfertuten). Die Oefen sind entweder fest gemauert (z. B. grössere Steinkohlenmuffelöfen) oder transportabel, indem die Muffel von Thonplatten oder einem mit feuerfester Masse ausgekleideten Eisenmantel umgeben ist (Münzöfen). Die Arbeiten bei Muffelöfen bestehen hauptsächlich: im Anheizen derselben, Leitung der Temperatur (stärkeres oder schwächeres Feuern, Regulirung des Luftzutrittes, Oeffnen oder Schliessen der Muffelmündung mit Kohlen u. s. w.), in regelmässigem Schüren (wobei man das Brennmaterial hauptsächlich vorn auf dem Roste anhäuft und hinten nur eine dünne Brennmateriallage giebt), öfterem Lüften des Rostes (wobei durchfallende Asche zweckmässig in einen im Aschenfalle befindlichen Wagen gelangt, wie in der Berliner

Fig. 24.



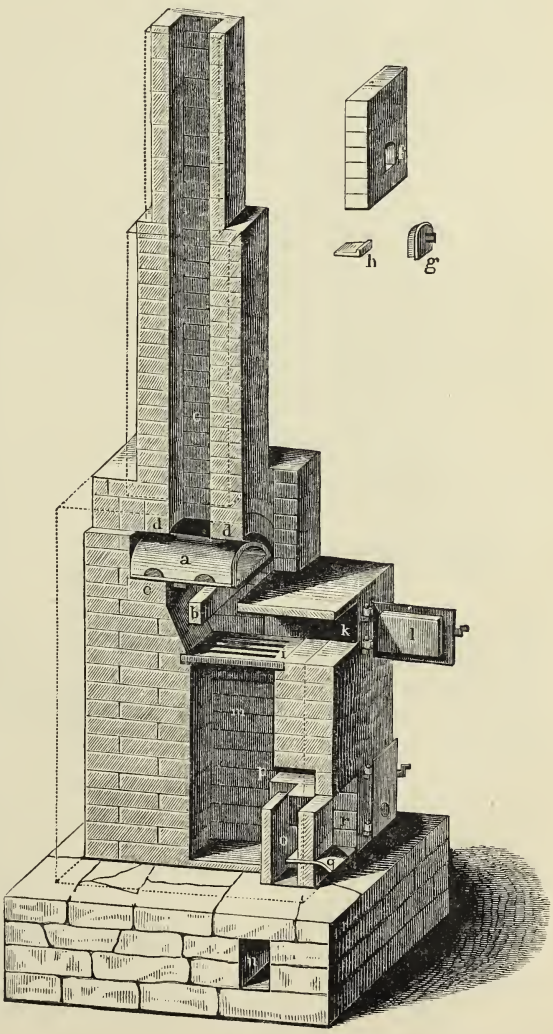
1) Rivot, notes sur les laboratoires de l'école impér. des mines de Paris, Dupont. — Münzwerkstätten, Probirlaboratorien und Münzwesen in den Ver. Staaten, in Engin. and Min. Journ. 1870, Vol. 9, No. 20. — Horowitzer Laborat. in B. u. h. Ztg. 1871, S. 158. — Bergwerks- u. Hüttenlaborat. des Massachussetts tech. Instit. in Eng. and Min. Journ. 1874, Vol. 17, No. 12. — Aachener Probirlaborat. in Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 21, 225. Die chemischen Laboratorien d. techn. Hochschule zu Aachen. Aachen 1879. Kolbe, zweckmässige Einrichtung in Laborat., Leipzig, Barth 1871 (Erdm. J. 1881, No. 1). Fresenius, Geschichte d. Wiesbadener Laborat., Wiesbaden 1873. Stork, des laborat. de chimie en Allemagne (de Bonn et de Berlin), Lyon 1876. 2) Muffel- und Windöfen der Plumbago Crucible Co. zu Battersea in Engin. and Min. Journ. 1878, No. 26, p. 443 (Vertreter C. F. Wischeropp in Berlin, Friedrichstr. 130). Silliman, Doppelmuffelofen, ebend. 1876, Vol. 22, No. 17.

Bergakademie), Reparaturen (Auskleiden defect gewordener Ofenwände, Verstreichen von Ritzen im Muffelblatt mit Thon, Reinigen oder Austhonen des unrein gewordenen Muffelblattes mittelst Kratze und aufgestreuten Pulvers von Thon, Kapellenasche, Kreide, gestossenen Probirscherben u. s. w.), Ein- und Austragen der Probirgefässe, Reinigen des Ofens nach beendigter Arbeit durch Ausziehen noch glühender Schlacken vom Roste und Offenlassen der Schürthür u. a.

Je nach der Befeuerungsart lassen sich unterscheiden: Befeuerungsart.

1. Oefen für festes flammendes Brennmaterial (K. Pr. 47). Dieselben, gewöhnlich für Steinkohlenfeuerung mit Rost bei grösseren Dimensionen der Muffel angewandt, lassen eine bessere Regulirung der Hitze zu, als mit Glühfeuer geheizte Oefen, erfordern aber mehr Aufmerksamkeit in der Bedienung. Das Schüren geschieht entweder an der Vorderseite (Plattner's Ofen) [1]) oder an der Hinterseite (Schemnitz, Přibram) [2]), bei welch letzterer Einrichtung sich zwar der Arbeits- vom Schürraume abschliessen lässt und der vor dem Ofen Arbeitende weniger von der Hitze auszustehen hat, aber Letzterer, wenn es die Probe erfordert, nicht selbst momentan feuern kann. Steinkohlenöfen.

Fig. 25.



Plattner's Steinkohlenmuffelofen mit Schüröffnung an der Vorderseite (Fig. 25). *a* thönerne Muffel, 36.6 cm lang, 17.6 cm hoch und 34.2 cm weit mit 2.4 cm Ansteigen, auf dem Tragsteine *b* und 3 Füssen *c* ruhend; *d* Gewölbe bei 4.9 cm Zwischenraum zwischen diesem und den Ofenwänden von der Muffel. *e* Esse, 14.7 cm weit, 3—4 m hoch. *f* Muffelmündung, 12 cm weit und 14.6 cm Beispiele.

1) Freiberger Jahrb. 1842, S. 1. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1877, Taf. 12, Fig. 3—5.
2) Rittinger's Erfahr. 1857, S. 29. B. u. h. Ztg. 1876, S. 353; 1877, S. 61.

hoch, durch einen mittelst eines Griffes (oder eines Thonpfropfens in einer Mittelöffnung) zu fassenden Vorsetzstein *g* verschliessbar. *h* Vorsetzstein für einen Schlitz (zum Anwärmen von Blechen u. s. w.) über der Muffel, meist aber fehlend. *i* Rost, 26.8 cm breit und 51.4 cm lang, 28.1 cm unter der Muffel. *k* Schürloch, 22 cm hoch und 26.8 cm weit. *l* Schürlochsthür. *m* Aschenfall, hinten 76.8 cm hoch und 26.8 cm weit. *n* ins Freie mündender Canal von 22 cm Weite zur Luftzuführung unter den Rost durch den 9.8 cm weiten Zug *o* und *p* mit Schieber *q*. *r* Aschenfallthür, 26.8 cm breit und 34.2 cm hoch. — Steinkohlenmuffelofen mit Schüröffnung an der Hinterseite (Fig. 26, 27). *a* Muffel, auf den Trag-

Fig. 26.

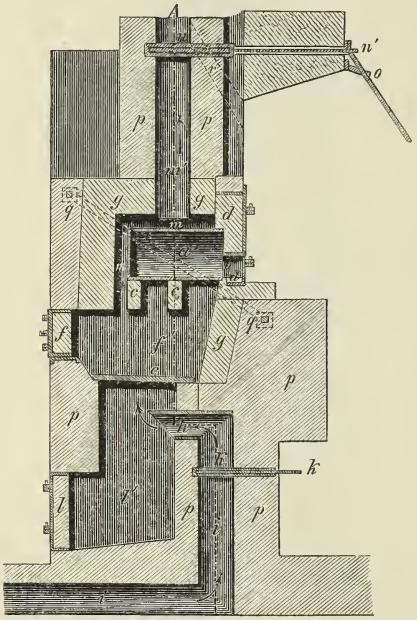
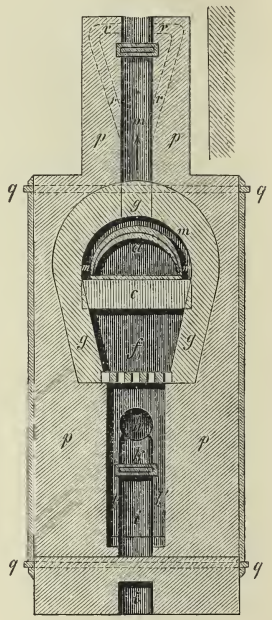


Fig. 27.



steinen *c* und *c'* ruhend. *b* Muffelmündung. *d* Vorwand. *e* Rost. *f* Schürlochsthür. *f'* Feuerungsraum. *g* feuerfestes Futter. *h i* Luft aus dem Freien unter den Rost führender Canal. *k* Register. *l* Aschenfallthür. *l'* Aschenfall. *m* die Muffel umgebender Flammenraum. *m'* Schlot (zweckmässig näher nach *d* hin zu legen) mit Register *n n'*, mit Hebel *o* zu stellen. *p* Schornsteinmauerwerk mit Zügen *r* zur Abführung des aus der Muffelmündung tretenden Rauches. *q* Verankerung.

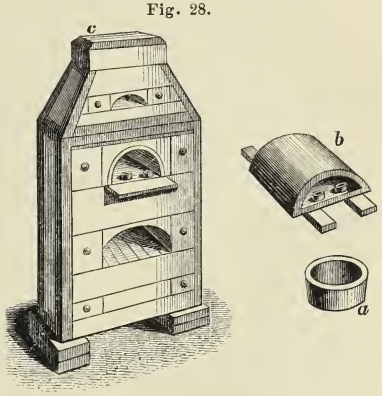
Holzkohlen- und Cokesöfen.

2. Oefen für festes verkohltes Brennmaterial (Holzkohlen, Cokes). Cokes verlangen meist einen Rost unterhalb der Muffel und starken Zug, weniger die Holzkohlen, aber häufig ist auch für letztere ein Rost der gleichmässigeren Luftzuführung wegen vorhanden. Die Cokesasche ist schwieriger auszuräumen und greift die Wände mehr an, als Holzasche. Derartige Oefen werden sowohl in kleineren Dimensionen (Münzöfen für Gold- und Silberproben) zur besseren Regulirung der Hitze, als auch in grösseren (K. Pr. 42) in Anwendung gebracht (z. B. neuere Schemnitzer Oefen [1]) mit Holzkohlenbefeuerung von hinten oder durch zwei seitliche Canäle).

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 353; 1877, S. 61.

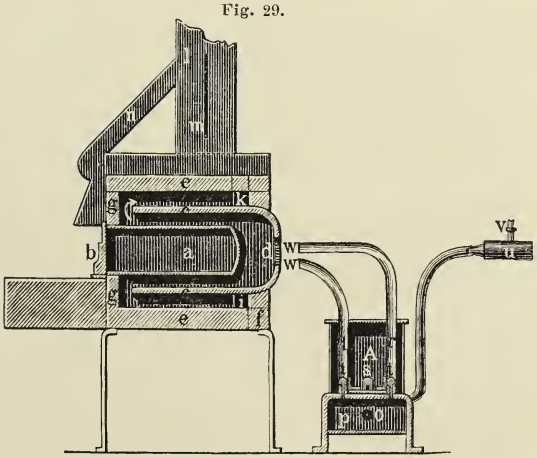
Münzofen für Holzkohlenfeuerung (Fig. 28). *b* Thonmuffel von 14 cm Länge, 7.5 cm Höhe, 9 cm Breite und 8 mm Wandstärke auf zwei Traillen ruhend, welche durch Oeffnungen des Eisenmantels, innen 15—20 mm dick mit feuerfestem, an Federn anhaftenden Thone ausgekleidet, hindurchgehn und an der Vorderseite ein Eisenblech vor der Muffelmündung tragen. *c* Ofenmündung zum Einwerfen der Kohlen und zum Austreten der Verbrennungsproducte in einen Rauchfang oder Blechschornstein. Muffelmündung und Luftzüge über und unter derselben sind durch Schieber oder Klappen zu schliessen. *a* Kapelle. Beispiel.

Fig. 28.



3. Oefen für Leuchtgasfeuerung.[1]) Gestatten bei reinlicher Arbeit die sicherste Regulirung der Temperatur, und die Einführung des Gasgemisches geschieht aus Brennern entweder an der Hinterwand (Perret's Ofen, z. B. in der Berliner Bergakademie) oder von unten, indem unter einem Schlitze im Boden 4 schnabelförmige Brenner neben einander stehen (Ofen von Lenoir und Forster in Wien, z. B. im Laboratorium der Schemnitzer Bergakademie) oder gebogene Brennerröhren kreisförmig unter dem Ofen aufgestellt sind (Ofen der Société genevoise pour la construction d'instruments de physique à Genève in der Berliner Bergakademie). (Billiger als solche Gasöfen sollen die mit Dämpfen von rohem Petroleum und Theeröl gespeisten Oefen von Andouin-Deville in Paris arbeiten, bei welchen auf mit Rinnen versehene schräg gestellte Roststäbe die Flüssigkeit aus Trichtern fliesst, sich beim Auftreten auf den heissen Rost in Dampf verwandelt und dieser verbrennt).[2]) Gasöfen.

Fig. 29.



Perrot's Gasmuffelofen (Fig. 29). *a* Thonmuffel mit feuerfestem Mantel und Vorsetzer *b*. *e f g* Ofenwände aus Blech mit feuerfestem Futter. *A* Brenner mit Abtheilung *p*, in welche Leuchtgas bei *o* aus der mit Manometer *v* versehenen Röhre *u* tritt und durch enge Canäle in die Brennröhren *q* und *r* zieht, welche unten mit Schiebern *t* versehene Oeffnungen zum Luftzutritte haben. *w* Düsen, aus welchen die Flamme durch *d* in den Raum um die Muffel herumtritt und durch den Fuchs *k* in den mit Register *m* versehenen Schornstein *l* ent- Beispiel.

1) B. u. h. Ztg. 1870, S. 398; 1872, S. 235. 2) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 21, 225.

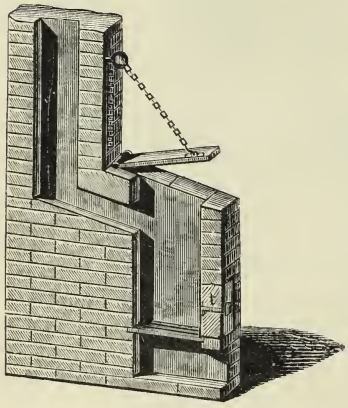
weicht, welcher auch durch das Rohr *n* aus der Muffelmündung etwa entweichende Dämpfe aufnimmt.

11. Zug- oder Windöfen (K. Pr. 51). Dieselben bestehen

Holzkohlen und Cokesöfen.

1. bei Anwendung verkohlten Brennmaterials aus einem runden, quadratischen oder oblongen Ofenschachte, an der Sohle durch einen Rost vom Aschenfalle getrennt, mit Deckel verschliessbar und unterhalb desselben durch einen engeren Seitencanal (Fuchs) mit der Esse in Verbindung, bald festgemauert (Fig. 30), bald transportabel und dann der Schacht aus einem Eisencylinder mit feuerfestem Futter versehen. Zweckmässig setzt man auch solche Cylinder in dann keiner Verankerung bedürftiges Mauerwerk unter Belassung eines Zwischenraumes ein, lässt den Deckel auf der horizontalen Oberfläche aus zwei zu trennenden Steintheilen mit Handhabe bestehen und bringt in den Aschenfall einen Wagen zur Aufnahme der Asche (Berliner Bergakademie). Abhängigkeit der Höhe der erreichbaren Temperatur von der Schachthöhe zwischen Rost und Fuchs, der Höhe des Schornsteins und der Qualität des Brennmaterials (bei Cokes höher als bei Holzkohlen), noch zu steigern durch einen vom Aschenfalle aus ins Freie mündenden Zugcanal oder durch Unterwind; Regulirung der Temperatur durch einen Schieber im Fuchse oder in der Esse und der Aschenfallthür. Höchste Temperatur 4—6 cm über dem Roste, was beim Einsetzen von Tiegeln zu berücksichtigen.

Fig. 30.



Die Arbeiten in solchen Windöfen können sein:

Manipulationen.

a) Einsetzen der Probirgefässe mit Hand, und zwar je nachdem man während der Operation in dieselben hineinsehen muss (Bleiproben im eisernen Tiegel, Cornische Kupfererzröstprobe) oder nicht (Proben auf Blei, Kupfer, Zinn, Eisen u. s. w. in Thontiegeln) resp. in eine Höhlung des im Schachte aufgestampften Brennmaterials, meist Cokes, oder direct auf den Rost in gehörigen Zwischenräumen zur Aufnahme von Kohle so, dass der am stärksten zu erhitzende Theil des Probirgefässes sich in 4—6 cm Höhe über den Roststäben befindet (daher Stellen von Gefässen mit Fuss, sogenannte Tuten, direct auf den Rost, solche ohne Fuss auf einen Thonuntersatz oder Käse).

b) Anfeuern und zwar, wie gewöhnlich, von unten, indem man zwischen die Probirgefässe glühende Kohlen thut, den Ofenschacht mit Brennmaterial füllt und den Ofendeckel allmählich schliesst, oder, wenn die Erhitzung sehr langsam geschehen muss, von oben, wobei auf die Oberfläche der den Ofen ausfüllenden Brennmaterialstücke glühende Kohlen gelegt werden, welche bei geschlossener Ofenmündung das Feuer allmählich nach unten bringen (im Schemnitzer

Laboratorium liegt der Fuchs seitlich unter dem Roste und die Verbrennungsluft tritt von oben zu); Regulirung der Temperatur auf die oben (S. 24) angegebene Weise, nöthigenfalls Nachgeben von Brennstoff unter vorherigem Durchstockeln des glühenden zur Verhütung leerer Räume.

c) Herausnehmen der Gefässe entweder oben aus den Cokes oder vom Roste, wenn das Brennmaterial niedergegangen, mittelst Tiegelzangen (Fig. 47), letzteren Falls entweder durch die Schachtmündung oder durch eine zum Roste führende, vermauert gewesene Seitenöffnung (*t* in Fig. 30); entweder Ausgiessen des Tiegelinhalts, Wiedereinsetzen des noch glühenden Tiegels und Beschicken desselben aus Mengkapseln (Fig. 6a) mit langer offener Schnauze und Stiel (Bleiprobe im eisernen Tiegel), oder Erkaltenlassen des Thontiegels und Zerschlagen desselben.

Beispiele.

Ofen für 10 Bleiproben 35.4 cm hoch, 33.7 cm lang und 36.3 cm breit, 7 Traillen, Aschenfallthür 15.3 cm breit, 14.2 cm hoch und 14.2 cm unter dem Roste beginnend, Schornstein 1.75—2.34 m hoch bei 10—12 cm Durchmesser; oben abgeschrägter Ofen für 1 Bleiprobe im eisernen Tiegel: 18 cm weit, 12—14 cm hoch, 6 mm Wandstärke, 12 cm Aschenfallhöhe und 14 cm Aschenfallweite. — Für Kupferproben: Ofenschacht einige cm und Esse 1—1.5 m höher als für Bleiproben; cornischer Kupferprobenofen 40 cm hoch, 20—26 cm weit. — Für Eisenproben: 55 cm hoch, 33 cm weit, Höhe des Aschenfalls 20—30 cm, Länge des Fuchses 33 cm, Höhe desselben 11 cm, Weite der 10—12 m hohen Esse 20 cm. — Oefen der Berliner Bergakademie und zwar Bleiprobenofen 20 cm hoch und 34 cm weit, Kupferprobenofen resp. 26 und 34, Eisenprobenofen resp. 35.5 und 34 bei 10 m Schornsteinhöhe, durch Register in der Wirkung zu beschränken. — Piat's transportabler Schmelzofen [1]) mit feststehendem Tiegel lässt sich kippen.

Steinkohlenöfen.

2. Windöfen für flammendes Brennmaterial. Die Probirgefässe stehen auf einer Thonplatte über dem Roste, wie im Plattner'schen Ofen (S. 21) nach weggenommener Muffel (Freiberg).

Gasöfen.

3. Windöfen für Leuchtgasfeuerung. [2]) Lassen bei einfacher Bedienung ein reinlicheres und sichereres Arbeiten zu, indem man während der Operation bequem in den Tiegel sehen kann.

Perrot's Ofen (Fig. 31). *a* äusserer Ofenmantel mit Deckel *b* und Schauloch *c*. *d* Tiegel mit einem verstellbaren Untersatze *e*. *f* innerer Mantel. *g* Rohr mit Manometer *h* und Hahn *i* zur Einführung des Leuchtgases in den ringförmigen Behälter *k*, aus diesem durch die Rohre *l* und die ringförmige Oeffnung *m* in den innern Raum, wobei die Flamme den Tiegel *a* umspielt, durch die obere Oeffnung des innern Mantels entweicht, hinter demselben nach unten zieht und durch das Rohr *n* in die Esse gelangt. *o* Oeffnungen zum Zutritte der Verbrennungsluft, welche sich in den Rohren *l* mit dem Leuchtgase mischt und mittelst Schiebers zu reguliren ist. *p* Schale zur Aufnahme etwa aus dem Tiegel ausfliessenden Metalles. — In dem noch einfacher construirten Gasofen von Wiessnegg umspielt die Flamme bei weniger Gasverbrauch den Tiegel schraubenförmig, wobei sich Luft und Gas inniger mischen und höhere Temperaturen erzeugt werden, welche auch Schlösing's Ofen liefert. Volle Hitze des Perrotofens etwa 1560° C.

Construction.

12. Gebläseöfen. Niedrige cylindrische Schachtöfchen, aus feuerfestem Materiale hergestellt (Probiresse) oder aus einem feuerfest ausgefütterten Blechcylinder bestehend, mit einer oder mehreren sym-

1) B. u. h. Ztg. 1878, S. 83. 2) B. u. h. Ztg. 1873, S. 284 (Perrot); Dingl. 206, 360 (Wiessnegg); Dingl. 180, 220; 189, 376; Oest. Jahrb. v. Hauer 1878, S. 123 (Schlösing). Mitchell, practical Assaying 1868, p. 81. (Daselbst p. 73 auch Oellampenofen.) Hempel's Gasofen mit Oxydationsvorrichtung, z. B. zum Abtreiben, in Fresenius' Ztschr. 16, 454; 18, 404 (von Desaga in Heidelberg zu beziehen).

metrisch vertheilten Düsen in einiger Entfernung über der Ofensohle und mit einer transportablen Blechesse auf der Ofenmündung; zur Steigerung der Temperatur wohl mit Luft gespeist, welche sich in einem Zwischenraume zwischen zwei den Schachtraum umgebenden Eisenmänteln (Sefström's Ofen) oder in einem Behälter unter der durchlöcherten Ofensohle erhitzt (Deville's Ofen) [1]), welcher nach Welch's Construction [2]) sich von dem Schachte leicht trennen lässt. Erzeugung sehr hoher Temperaturen in diesen Oefen in viel kürzerer Zeit und mit geringerem Aufwande an in nicht zu dicken, aber gleich grossen Stücken (Wallnussgrösse) anzuwendendem verkohlten Brennmateriale als in Windöfen, aber Erforderniss von mehr Arbeitskraft zum Betriebe des Gebläses (Blasbalg, Ventilator, Root'sches Gebläse)[3]) und öfterem Durchstockeln und Nachgeben von rasch verbrennendem Brennmateriale. Aufstellung eines Tiegels in der Ofenmitte, bei mehreren je einer in einiger Entfernung vor jeder Düse und zwar, wenn kein Fuss am Probirgefässe vorhanden, auf einen Käse. Sehr hohe Temperaturen geben auch Raschette'sche Oefen mit oblongem Querschnitte und wechsel-

Fig. 31.

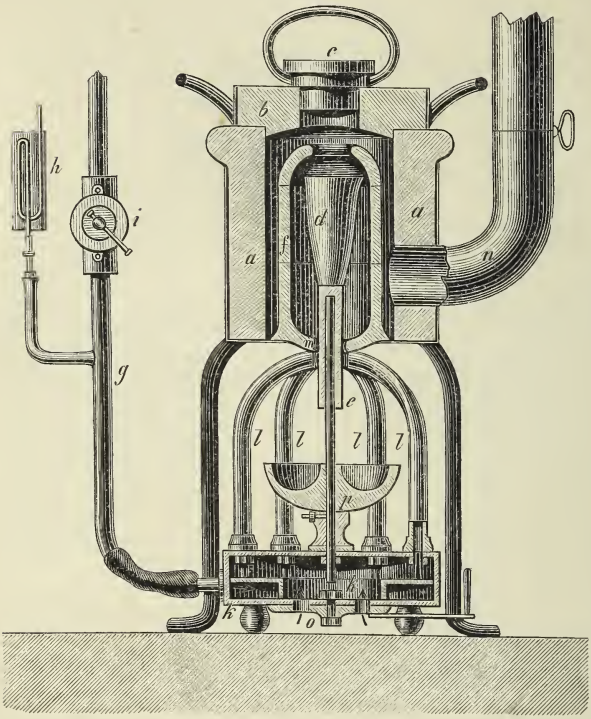
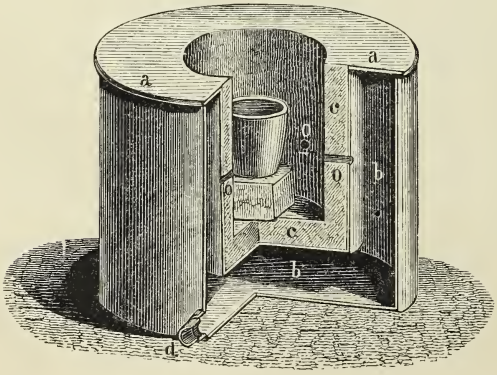


Fig. 32.



1) Kerl, Thonwaarenindustrie 1879, S. 65. 2) Dingl. 229, 159. 3) Root's Trittgebläse u. A. zu beziehen von Schenk Mohr und Elsasser in Mannheim (zu 120 Mark).

ständiger Formstellung, sowie Munscheid's Gasofen [1]), in welchen mittelst Ventilators angesogene Luft und Gas, gut gemischt, eintreten.

Beispiel. Sefström's Ofen (Fig. 32). *b* Zwischenraum zwischen zwei oben durch *a* geschlossenen Blechcylindern, der innere mit feuerfestem Futter (1 Thon und 3—4 Quarzsand) *O* und Düsenöffnungen *o* zur Durchführung des bei *d* eintretenden Windes, nachdem sich derselbe in dem Zwischenraume erwärmt hat. Ofen für 6 kleine Eisentiegelchen von 18 cm äusserem Durchmesser bei 15 cm ganzer Höhe mit 7 cm hohem Aufsatzringe und Blechesse darauf, Weite und Höhe im Lichten 10.5 cm, Dicke des Futters 2.5 cm, Abstand zwischen den beiden Cylindern an den Seiten 1.2, am Boden 2.5 cm; Manometer seitlich am äussern Mantel. — Lang's Ofen [2]) für grössere Schmelzmassen mit ringförmiger Windzuführung.

Construction. **13. Sublimir- und Destilliröfen.** Bestehen aus einem zu erhitzenden Raume zur Aufnahme von verschieden gestalteten Gefässen (Röhren, Retorten, Kessel u. s. w.) von Thon, Porzellan, Glas oder Eisen, in welchen die Substanz für sich (z. B. Arsenkies, Schwefelkies,

Fig. 33.

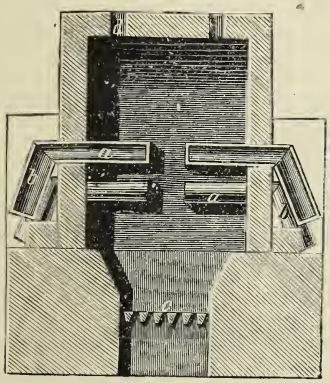


Fig. 34.

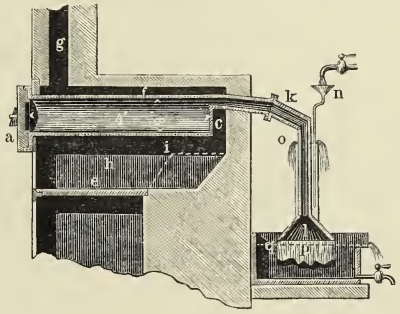
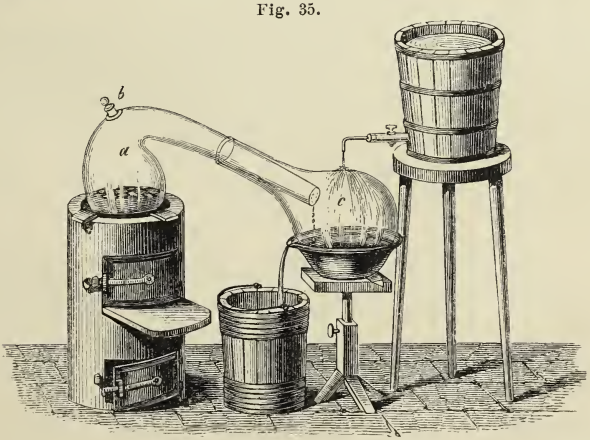


Fig. 35.



Amalgam) oder mit Zuschlägen (Realgardarstellung, Quecksilberabscheidung aus Zinnober u. s. w.) erhitzt wird, und der nöthigenfalls noch be-

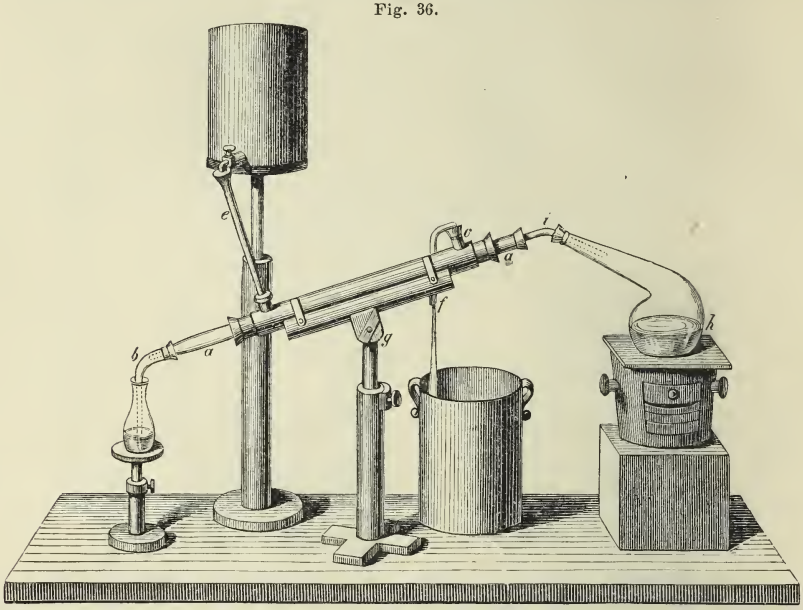
1) B. u. h. Ztg. 1878, S. 361. 2) Kärnthn. Ztschr. 1879, No. 8, S. 287.

sonders gekühlten Vorlage zur Condensation der flüchtigen Producte zu festen Körpern (Sublimation) oder zu Flüssigkeiten (Destillation).

Beispiele. Sublimirofen (Fig. 33). *a* Thonröhren zur Aufnahme der Probesubstanz (z. B. Arsenkies oder Schwefel- und Arsenkies zur Realgarerzeugung). *b* Vorlage zur Aufnahme des Sublimates (Fliegenstein, Realgar). *c* Rost. *d* Züge.

Destillirofen (Fig. 34). *a* Röhre zur Aufnahme des Probirgutes (z. B. Gold-

Fig. 36.



oder Silberamalgam). *e* Rost. *h* Feuerungsraum. *g* Schornstein. *c* Rohr zur Abführung der Dämpfe (von Quecksilber) in die Condensationsröhre *k* mit am Rande mit Tuch *q* belegtem Trichter *l*, auf welchen Wasser aus *n* zu- und bei *o* überfliesst. — Oder Fig. 35: *a* Retorte mit Tubulus *b*. *c* Vorlage mit Papier oder Tuch umhüllt, welches durch zutröpfelndes Wasser feucht erhalten wird. — Oder zur kräftigeren Kühlung Fig. 36: *h* Retorte, aus welcher die Dämpfe durch *i* in das Kühlrohr *a* gelangen, umgeben von einem Blechcylinder in einiger Entfernung auf dem Stative *g*, in welchen durch *e* kaltes Wasser tritt und erwärmt durch *c f* abfliesst, während die aus den condensirten Dämpfen entstehende Flüssigkeit durch *b* ausfliesst.

Auch können organische Verbrennungsöfen (Fig. 58) zum Erhitzen von Röhren dienen.

IV. Probirgefässe (K. Pr. 75).

Arten. **14. Allgemeines.** Die Probirgefässe [1]) weichen je nach dem Zwecke ihrer Verwendung sowohl hinsichtlich ihrer Gestalt, als auch des Materials dafür ab und unterscheiden sich zunächst in solche für den trocknen und für den nassen Weg.

15. Probirgefässe für den trocknen Weg. Es giebt:

Thongefässe. A) Gefässe aus Thon. [2]) Dieselben müssen mehr oder weniger

1) Bezugsquellen für Probirgefässe und Probirutensilien überhaupt u. A. die Firmen: Warmbrunn, Quilitz & Co., Rohrbeck und Gebr. Muencke, sämmtlich in Berlin. 2) Kerl, Thonwaarenindustrie 1879, S. 491. Percy, Metallurgy. Vol. I, 1875, p. 111. — Sehr feuerfeste englische u. s. w. Thongefässe sind zu beziehen von C. F. Wischeropp in Berlin, Friedrichstr. 130.

feuerbeständig sein je nach der Hitze, der sie auszusetzen (Feuerbeständigkeit abhängig von dem Verhältnisse zwischen Kieselsäure und Thonerde und der Quantität anwesender Flussmittel: Eisenoxyd, Kalkerde, Alkalien, Magnesia), dürfen kalt in Hitze gebracht und umgekehrt nicht reissen (Versetzen zu fetter, schwindender Thone mit Magerungsmitteln, als: Quarz, Chamotte, Graphit), dürfen von den darin erhitzten Substanzen möglichst wenig corrodirt werden, was meist nicht ganz zu verhüten ist (Schutzmittel: Verstärkung der Tiegelwände, feineres Korn der möglichst dicht herzustellenden Tiegelmasse, Versetzung des Thons mit Chamotte, statt mit Quarz, Glattmachen im Innern und möglichst starkes Brennen), und müssen möglichst dicht sein (passendes Korn der Massen, Vorsicht beim Formen, starkes Brennen; Prüfung auf Dichtigkeit durch wiederholtes Schmelzen von Schwefelmetallen, wie Schwefelblei und Sehwefeleisen, in dem Gefässe). — Herstellung der Gefässe entweder mittelst Mönchs und Nonne (Röst- und Ansiedescherben, Oberharzer Bleischerben) oder durch Drehen auf der Töpferscheibe (Tuten und grössere Schmelztiegel). Niedrige Gefässe ohne Fuss nennt man Scherben, wenn höher Tiegel, solche mit Fuss Tuten oder Tutten.

Die hauptsächlichsten Gefässe u. s. w. sind:

1. Gefässe ohne Fuss. Scherben u. Tiegel.

a) Röstscherben (Fig. 7), flach, innen glatt, dünn, nicht sehr feuerbeständig, 8—10 mm tief und 50—80 mm weit, in der S. 10 angegebenen Weise zu benutzen.

b) Eintränk-, Verschlackungs- oder Ansiedescherben (Fig. 37) mit dickem Boden und dicker Seitenwand, innen recht glatt, dicht und mit Chamotte als Magerungsmittel (wegen starker Corrosion durch Bleioxyd), 40—50 mm im Lichten, 15—20 mm tief bei 10 mm Bodenstärke oder auch grösser.

Fig. 37.

c) Gaar- oder Spleissscherben, entweder in Gestalt von flachen Röstscherben, aber feuerfest, mit an einer Seite etwas abgeschliffenem Rande, oder von Bruchstücken (Fig. 38) einer Bleitute (Fig. 42) und dann 70—80 mm lang, oder in Gestalt einer

Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41.

flachen Schale von 30 mm Weite mit Fuss, im Ganzen 25 mm hoch (Ungarn) und dann mit dem um den Fuss gelegten Spleisshaken von 30 cm Länge mit 10 cm langer Handhabe leicht zu neigen.

d) Tiegel in Gestalt von kleinen und grossen (Oberharzer) Bleischerben (Fig. 39) von resp. 32 und 45 mm lichter und 39—52 mm ganzer Höhe, 33 und 43 mm lichter Weite, nicht sehr feuerfest; cornische Kupferprobentiegel (Fig. 40), grössere und

kleinere von resp. 80 und 68 mm Durchmesser oben, 84 und 60 mm ganzer Höhe, sehr feuerbeständig; Eisenprobentiegel *a* (Fig. 41) mit Kohlenstaub *b* (nach Anfeuchtung mit etwas Lehm oder Kleisterwasser) mittelst Holzmönches ausgefüttert und getrocknet oder mit einem Gemische von 90—95 Proc. Retortengraphit und 5 Proc. brai sec nebst etwas Petroleum ausgefüttert (S. 31) und bei Luftabschluss gebrannt, mit durchlochtem Deckel *c* zu schliessen, z. B. 37 mm hoch und 25 mm weit, nach der Ausfütterung resp. 22 und 10 mm, sehr feuerbeständig (z. B. hessische Tiegel); französische Tiegel zeichnen sich durch Feuerbeständigkeit und innere Glätte aus. Graphittiegel aus mit Graphit versetztem Thone, sehr feuerbeständig, innen sehr glatt, für Zinnproben in Cornwall z. B. 80 mm oben und 50 mm unten weit, bei 74 mm lichter und 90 mm ganzer Höhe (Passauer oder Ypser Tiegel), englische Tiegel von Juleff in Redruth, Tiegel der Patent Plumbago Crucible Comp. in London); Speck steintiegel (von Göpfersgrün) eignen sich allmählich erhitzt zu allen Schmelzarbeiten, sind unschmelzbar, werden von Alkalien nicht angegriffen und brennen sich härter.

Tuten.

2. Gefässe mit Fuss (Tuten, Tutten). Blei- und Kupfertuten *a* (Fig. 42), letztere feuerbeständiger als erstere, oben 25 bis 32 mm, im Bauche 40—50 mm weit, im Lichten 83—85, im Ganzen 110—120 mm hoch, im Boden zuweilen mit einer Vertiefung (Tutenspur) zur Aufnahme des Regulus versehen und der abgeschlagene Fuss als Deckel *b* zu benutzen; Eisen- oder Kelchtuten (Fig. 43) mit Kohlenpulver *r* (s. oben) ausgefüttert; lichte Weite 45 mm, lichte Höhe 55, ganze Höhe 90 mm.

Fig. 42.

3. Sonstige Thongefässe. Hierher gehören noch Muffeln (S. 20), Retorten und Röhren.

Schmiedeeiserne Gefässe.

B) Gefässe aus Schmiedeeisen. Bleiprobentiegel mit und ohne Ausguss, von 8—12 cm Höhe, 5 bis 8 cm Weite, 10—12 mm Wandstärke und 2—3 cm dickem Boden (zu beziehen u. A. von Pellenz & Reuleaux zu Ehrenfeld bei Cöln); Röhren und Retorten, gusseiserne Muffeln.

Kapellen.

C) Gefässe aus Knochenasche oder Seifensiederasche (Aescher). Kapellen *a* (Fig. 44) aus Knochenmehl (Weissbrennen von Knochen, Pulvern, Schlämmen, Anwendung des getrockneten Schlammes bei einer Korngrösse wie grobes Weizenmehl zur Hauptmasse und von feinerem als Deckmittel oder Kläre) für sich oder unter Zusatz von Seifensiederasche, welche die Wärmeleitungsfähigkeit vermindert; in Messingformen, bestehend aus Mönch *A* und Nonne *B* (Fig. 45), mittelst hölzernen Klöppels geschlagen oder unter einer Presse[1]) (Kapellenpresse) gepresst. Gewöhnliche Freiberger Erzkapellen aus 3 Volumen Aescher und 1 Volumen Knochenmehl haben 35 mm äusseren und 24—25 mm lichten Durchmesser bei 18 mm ganzer und 10—12 mm lichter Höhe; Fein- oder Münzkapellen, aus 2 Volumen Aescher und 3 Volumen Knochenmehl, bei 26 mm ganzem und 18 mm lichtem Durchmesser 14 mm ganze Höhe. Gute Kapellen,

Fig. 43.

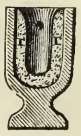
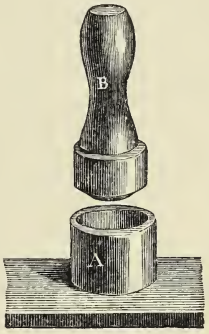


Fig. 44.

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 154. K. Pr. 93.

sehr langsam auszutrocknen und vor dem Gebrauche stark auszuglühen (abzuäthmen), müssen bei weisser Farbe neben hinreichender Festigkeit die erforderliche Porosität besitzen (dürfen in der Kluft nicht zerbröckeln, müssen sich aber mit den Fingern zerdrücken lassen), um Bleioxyd einzusaugen, verändern sich in angehender Weissgluth nicht merklich, werden nicht rissig, entwickeln keine Gase und geben keine chemischen Verbindungen mit den darin geschmolzenen Substanzen. Zu dichte Kapellen reissen leicht, saugen zu langsam Bleioxyd ein und verlängern dadurch das mit grösseren Silberverlusten verbundene Treiben; zu lockere Kapellen saugen mehr Silber und Gold mit dem Bleioxyd ein (Metallverlust durch Kapellenzug, nicht völlig zu umgehen).

Fig. 45.



Sonstiges Material.

D) Gefässe aus sonstigem Materiale. Kohlenkapellen aus Holzkohlen in Gestalt eines etwa 2.5 cm hohen und 4 cm starken Prismas aus Holzkohle geschnitten mit etwa 1.2 cm tiefer Aushöhlung, oder aus hartem Holze gedreht, getrocknet und dann verkohlt; Cokeskapellen aus gesiebtem Cokespulver, angeknetet mit flüssigem Pech, die steife Masse nach dem Kaltwerden zerrieben, noch Cokespulver (im Ganzen auf 1 Theil Pech 4 Theile Cokes) zugemengt, Alles mehrmals durch ein Haarsieb gelassen, die Masse erwärmt, in einer Kapellenform von etwa 2.5 cm Höhe, 3.7 cm oberem und 3 cm unterem Durchmesser geschlagen und die Kapellen bei Luftabschluss ausgeglüht.

16. Probirgefässe für den nassen Weg. [1])

Gewichtsanalytische Proben.

1. Für gewichtsanalytische Proben. Gegenstände aus Glas (Digerirgläser oder Kolben, Bechergläser, Trichter, Uhrgläser, Spritzflaschen, Rührstäbe, Retorten, Röhren, Schwefelwasserstoffapparate u. s. w.), Porzellan (Tiegel, Abdampfschalen, Röhren u. s. w.), aus sonstigem Materiale (Klemmen, Tiegelzangen, Drahtdreiecke, Drahtnetze u. s. w.). [2])

Maassanalytische Proben.

2. Für volumetrische Proben s. S. 16.

Colorimetrische Proben.

3. Für colorimetrische Proben (S. 19). Oblonge Gläser oder Röhren mit gleichmässigem Durchmesser zur Farbenvergleichung; nach ccm, Unzen u. s. w. graduirte Messgefässe aus Glas oder Porzellan, Lösegefässe u. s. w.

V. Wagen und Gewichte. [3]) (K. Pr. 98.)

17. Wagen. Es bedarf:

Verschiedene Arten.

1. Einer Einwiege-, Vor-, Schlieg- oder Erzwage zum Einwägen der Erze und zum Auswägen der Könige von unedlen

1) Bezugsquellen u. A.: Ch. F. Geissler & Sohn in Berlin, sowie die S. 28 bezeichneten Firmen. 2) Muencke's Klemmvorrichtung in Dingl. 225, 387; Dreiecke und Tiegelzangen mit Porzellanarmirung in Fresen. Ztschr. 1879, S. 259; Doppelaspirator Dingl. 225, 619. 3) Bezugsquellen u. A.: Oertling und L. Reimann in Berlin, A. Lingke & Co. in Freiberg (Sachsen) und Kulle in Clausthal (Oberharz), sowie die S. 28 bezeichneten Firmen.

Metallen, welche bei 5 g Belastung auf jeder Wagschale noch 1 mg deutlich anzeigt und eine Belastung von 30—50 g verträgt.

2. Einer Kornwage im Gehäuse, zum Auswägen von Gold- und Silberkörnern und zum Einwägen der Legirungen edler Metalle (Münzwage) mit höchstens 5 g Tragkraft und bei 1 g Belastung auf jedem Schälchen noch $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ mg deutlich angebend.

Bei Münzwagen [1]) Aufhängen des Schälchens an einem Metallbügel, ersteres mit Vertiefung zur Aufnahme des das Probirgut enthaltenden grösseren Schälchens, um das Anhaften von Staub möglichst zu vermeiden und das Liegenbleiben von aus letzterem etwa herausfallender Substanz auf der Bügelschale zu vermeiden.

3. Einer Bügel- oder Apothekerwage zum Abwägen grösserer Mengen, z. B. auch in Gläsern, auf etwa 5 mg genau.

4. Einer Krämerwage zum ungefähren Abwägen grösserer Mengen, z. B. Flussmittel.

18. Gewichte. [2]) Man verwendet:

Verschiedene Arten.

1. Das Grammgewicht, von 50 bis 0.001 g; für Silbermünzproben von 1 g = 1000 Theilen bis zu 1 Tausendtheil; bei Goldproben $^1/_2$ g als Einheit = 1000 Theile bis zu 1 Tausendtheil.

2. Centnergewicht. 1 Probircentner = 5 g (Oberharz) oder 3.75 g (Freiberg) = 100 Pfund à 100 Pfundtheile oder Quint, kleinstes Gewicht $^1/_2$ Pfundtheil.

Auf österreichischen Hütten [3]) u. s. w.: 1 Ctr. = 10 g = 100 Pfund à 32 Loth à 4 Quentchen à 4 Denär. kleinstes Gewicht 1 Denär. Gewichte der Gold- und Silberkörner aus Erzproben werden in Tausendtheilen eines Münzpfundes (Zollpfundes) ausgedrückt, indem 1 Ctr. = 100 Münzpfund à 1000 Pfundtheile. — Englisches Graingewicht, Einheit gewöhnlich 1000 Grain (gr) = 64.8 Gramm (g), kleinstes Gewicht für Gold- und Silberkörner 0.001 gr; gewöhnliche Einwage für Erzproben 400 gr (etwa 26 g) in 100 Cents eingetheilt oder 1 Unze (oz) = 480 gr (31.1 g) = 20 Pennywights (dwts) à 24 gr. — Amerikanisches Probirgewicht: 1 Probirtonne = 29.166 Gramm; 1 Pfund avoir dupois (Handelsgewicht) = 7000 Troygrains (Apothekergewicht); 1 Tonne = 2000 Pfund av.; 2000 × 7000 = 14000000 Troygrains in 1 Tonne av.; 480 Troygrains = 1 Unze (oz) Troy; 14000000: 480 = 29.166 Troy ozs in 2000 Pfund av., daher 29.166 Milligr. in 1 Tonne Probirgewicht und es verhalten sich 2000 Pfund zu 1 Probirtonne, wie 1 Unze Troygewicht zu 1 Milligr. Giebt z. B. eine Probirtonne Erz 1 Milligr. Silber oder Gold, so hat man 1 Unze Troy in 2000 Pfund av.

VI. Werkzeuge und Geräthschaften. (K. Pr. 105.)

Trockne und nasse Proben.

19. Allgemeines. Es sollen nur die Werkzeuge und Geräthschaften für trockne Proben berücksichtigt werden, da sich die für nasse Proben [4]) von den in der analytischen Chemie angewandten (Stative, Klemmen, Tiegelzangen, Korkbohrer u. s. w.) nicht unterscheiden.

Ofengezäh.

20. Ofengezäh. Zur Bedienung der Oefen verwendet man: Schaufeln, wohl rostartig durchbrochen, zum Aufgeben des Brenn-

---

1) Dingl. 174, 35. Kerl, Met. 4, 554. K. Pr. 100. 2) Aluminiumgewichte: Dingl. 198, 540; Fresen. Ztschr. 1870, S. 481. Gewichte aus Bergkrystall von Stern in Oberstein 50—0,1 g zu 135 ℳ. — Luftdämpfung an analytischen Wagen in Dingl. 222, 537. 3) B. u. h. Ztg. 1871, S. 254. 4) Neuere Geräthschaften in Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie.

materials; Eisenkrücken, grosse und kleine, zur Reinigung von Rost und Muffel, eiserne Haken zum Rostlüften, Nachstockeln der Kohlen u. s. w., Kohlen- und Aschensieb mit resp. 1 cm und 3 mm weiten Maschen; Eisenkasten mit Wasser gefüllt zum Abkühlen des Gezähs.

21. Geräthschaften. Dieselben können dienen:

A) Zur Vorbereitung des Probirgutes, und zwar: Zur Vorbereitung des Probirgutes.

1. zum Probenehmen (S. 2): Eisenlöffel von 4 cm Durchmesser; Schaufeln, Tröge, Holzkästen u. s. w. zur Aufnahme der Proben; Meissel, Hohlmeissel, Bohrer, Granulirkessel, blecherne Hohlcylinder für Schliege (S. 4); blanker Eisenstab mit abgerundetem Ende für Spanproben; Loupe[1]) u. s. w.;

2. zum Trocknen des Probirgutes (S. 6): Trockenpfannen von Eisenblech oder Kupfer (S. 6), Trockengestelle, eiserne Rührspatel, Trockenscheibe (Fig. 2, S. 6); Wasserbäder (Fig. 1, S. 6); Luftbäder, Exsiccatoren (Fig. 17a, S. 16) u. s. w.;

3. zum Zerkleinern des Probirgutes (S. 6): Reibplatten und Reibschalen, Mörser, Hämmer, Ambösse, Walzwerke, gewöhnliche und Stockscheeren, Feilen, Raspeln, Kneifzangen, Schraubstock u. s. w.;

4. zum Sieben (S. 6): gröbere und feinere cylindrische Haar- und Messingdrahtsiebe mit hölzernem Untersatze und Lederboden oder nur concav aufgebogene Drahtgewebe;

5. zum Schlämmen (S. 7): Spitz- oder Bechergläser, Glascylinder, hölzerne Sichertröge u. s. w. (Fig. 4, S. 7);

6. zum Einwägen (S. 8): Messingpincetten, wohl mit feinen Elfenbeinspitzen zum Fassen auch feinerer Gewichte, kleiner Metallkörnchen u. s. w., solche mit stumpferen oder ausgeplatteten Enden zum Fassen gröberer Gewichte und grösserer Könige edler und unedler Metalle; messingene Probirlöffel mit 12 mm breitem Rührspatel am einen Ende, 180 mm lang und 20 mm weit; Haar- und Borstenpinsel; zum Abwägen Uhrgläser, Messing- und Porzellanschiffchen, Glasröhren, an einem Ende zugeschmolzen, am andern mit Kork oder Glasstöpsel geschlossen; Glanzpapier, Skarnitzel (kunstgerecht geschlossene Tütchen von feinem, wohl verschieden gefärbtem Briefpapiere zur Aufnahme der Schnitzel, Granalien u. s. w. von Legirungen) u. s. w.;

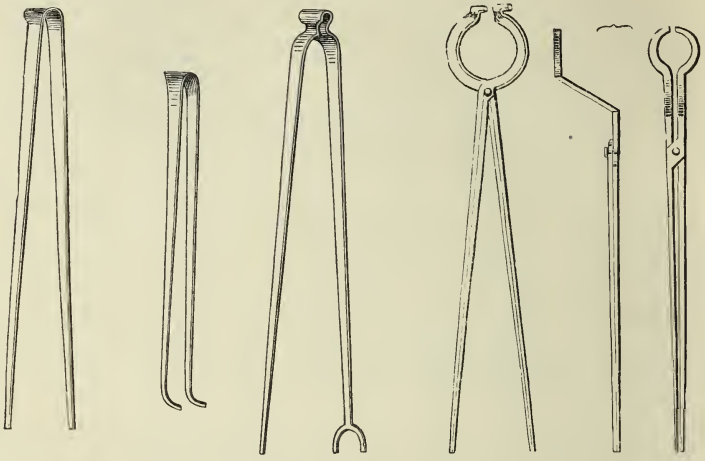
7. zum Beschicken: Mengkapseln (Fig. 6 und 6a, S. 9), Mengspatel von Messing oder Horn, Borstenpinsel, Messlöffel für Kornblei (S. 9), Salzbrenner, Probirsteine und Probirnadeln, Messingtrichter mit Stiel zum Füllen der Tuten u. s. w.

B) Zum Transport der Probirgefässe und zum Manipuliren im Ofen: eiserne Backenklüfte (Fig. 46) zum Fassen der Gefässe, für grössere Muffelöfen 80—100 cm, für Münzöfen 50 bis 60 cm lang, wohl mit Holzfutter am obern Theile zum Anfassen; Transportgeräthe.

1) Loupen, Mikroskope u. s. w. von Schmidt und Haensch in Berlin.

Gabelklüfte (Fig. 46a), die eine Backe vorn mit einer etwa 60 mm langen und 45 mm weiten hufeisenförmigen Gabel versehen, zum Fassen der Ansiedescherben (Fig. 37); Tiegelzangen (Fig. 47) bei Wind- und Gebläseöfen; Probenbretter mit Griff, z. B. 40 cm lang, 26 cm breit und 2 cm dick, zum Transport der kalten Gefässe; kleine

Fig. 46. Fig. 46b. Fig. 46a. Fig. 47.



eiserne Probenbleche mit Griff, z. B. 14 cm lang und breit, mit neun 28 mm weiten Vertiefungen (Buckeln) zur Aufnahme von Skarnitzeln, Bleischweren u. s. w. Beim Manipuliren im Ofen während des Röstens, Schmelzens u. s. w.: eiserne Rührhaken und Rührspatel; eiserner Löffel; Eintragekluft (Fig. 46b) mit nach abwärts gekrümmten Enden zum Fassen von Skarnitzeln, Königen u. s. w.; Kühleisen (Fig. 48) beim Abtreiben, bei grossen Muffelöfen 9 cm lange, 7 cm breite und 1 cm dicke Eisenplatte mit 85 cm langem Stiele, bei Münzöfen resp. 5, 4, 0.7 und 70 cm.

Fig. 48.

Geräthe zur Aufnahme u. s. w. der Proben.

C. Zur Aufnahme und weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen glühenden Proben.

1. Zur Aufnahme der glühenden Gefässe dienen: eiserne Probenbleche mit Stiel, eben und wohl durch sich kreuzende Blechstreifen in Quarres getheilt oder mit etwa 4 cm weiten halbkugeligen Vertiefungen, sogen. Buckelbleche, letztere auch nach dem Ausreiben mit Kreide oder Röthel und Anwärmen zur Aufnahme ausgegossener Ansiedeproben bestimmt; Eingüsse aus Schmiedeeisen, Gusseisen oder Bronce mit etwa 50 cm oben weiten, conischen Vertiefungen für Bleiproben u. s. w.; kleine eiserne oder bleierne Bleche (Kornbleche), z. B. 10 cm lang und 60 mm breit, mit 3 cm weiten Vertiefungen zur Aufnahme der Silber- und Goldkörner aus der Kapelle; für Könige unedler Metalle Brettchen von Holz mit grösseren Vertiefungen.

2. Zur weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen und erkalteten Proben: Hämmer zum Zerschlagen der Thongefässe und Entschlackung der Könige, der Eisenkörper etwa 9 cm lang, das eine Ende quadratisch von 3 cm Seite, das andere horizontal zugeschärft (auch kleinere Hämmer); Ambos mit Teller darunter, etwa 6 cm lang und breit; Röstspatel (Fig. 8, S. 11); Kornzange, etwa 160 cm lang, zum Ausstechen der Silber- und Goldkörner aus der Kapelle; Kornbürste, eine Messinghülse mit Borsten an beiden Enden; Magnetstab zum Ausziehen von Eisentheilchen aus der Schlacke u. a.

VII. Probirreagentien. (K. Pr. 111.)

22. Reagentien [1]) für trockene Proben. Hinsichtlich ihrer Wirkungsweise lassen sich unterscheiden: Trockne Reagentien.

1. Reductionsmittel: Holzkohle als Pulver (Röstproben, S. 11), als kleine Stückchen auf die Beschickung gelegt (Blei-, Kupferproben u. s. w.), als Ausfütterung von Tiegeln (Eisenproben) und meist Solvirungsmitteln (Potasche, Soda u. s. w.) zugemengt, weil bei Schmelzprocessen ein grösserer Kohlegehalt für sich die Strengflüssigkeit zu sehr erhöht. — Cokes-, Anthracit- und Graphitpulver [2]) statt Kohlenpulvers, aber schwerer verbrennlich, früher statt Holzkohle auch Kolophonium, fette Oele, Talg, Zucker u. s. w.; — Weinstein [3]), im rohen und gereinigten Zustande ($KC_4H_5O_6$); scheidet beim Verkohlen reichlich Kohlenstoff aus, wirkt in Folge dessen kräftig reducirend, veranlasst aber Strengflüssigkeit, weshalb man dessen Kohlenstoffgehalt, wenn nöthig, vermindert durch Mengen in verschiedenen Verhältnissen mit Salpeter und Eintragen des Gemenges unter einer gut ziehenden Esse in einen glühend gemachten Tiegel, wobei unter Verpuffen und Entwicklung brenzlicher Dämpfe durch theilweise Oxydation des Kohlenstoffs Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle entstehen unter dem Namen schwarzer Fluss (für kräftige Reduction aus 1 Salpeter und 3 Weinstein, für mindere resp. 1 und $2^1/_2$ oder 1 und 2), grauer Fluss (3 Weinstein und 2 Salpeter), weisser Fluss (1—2 Salpeter und 1 Weinstein, enthaltend Kaliumcarbonat ohne Kohle, meist mit unzersetztem Salpeter). Ein unverpufftes Gemenge von Weinstein und Salpeter heisst roher Fluss. Wegen hygroskopischer Eigenschaft des schwarzen Flusses und der dadurch erforderlichen öfteren frischen, von Entwicklung übler Gerüche begleiteten Bereitung zieht man häufig ein auch billigeres Gemenge von Potasche (Soda) und Weizenmehl (Stärkemehl = $C_6H_{10}O_5$) vor, gewöhnlich mit 20—25 Proc. von letzterem, für kräftigere Reductionen mit 30—35 Proc. (z. B. bei Kupferproben), selbst bis 50 Proc. (Zinnproben), wo dann beim Schmelzen der Proben durch Verkohlung des Mehles eine feine Kohlenausscheidung unter Entwicklung einer gelben Kohlenwasser- Reducir. Reagentien.

1) Ueber Prüfung und Reinigung der Reagentien u. A. in K. Pr. 111. Muspratt's techn. Chemie, 3. Aufl. Bolley, Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen 1879. 2) Werthbestimmung in Fresen. Ztschr. 1875, S. 394. 3) Werthbestimmung in Fresen. Ztschr. 7, 149.

stoffflamme stattfindet, nicht zu verwechseln mit den blauen Flämmchen von Kohlenoxydgas. Gemenge von Potasche (Soda) und Kohlenstaub sind weniger innig und deshalb minder wirksam als solche, bei denen sich der Kohlenstoff in sehr fein zertheiltem Zustande aus einer organischen Substanz (Weinsteinsäure, Mehl) ausgeschieden hat. — Cyankalium, KCN mit 64.1 K und 35.9 Cy, schon bei niedriger Temperatur energisch reducirend (auch entschwefelnd) wirkend (Zinnproben). — Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$, giebt beim Erhitzen ein Gemenge von Kohleneisen, Eisenoxyduloxyd, freie Kohle und wenig Cyankalium, und wirkt gleichzeitig stark entschwefelnd.

Die reducirende Kraft wird an der Bleimenge erkannt, welche beim Schmelzen von 1—2 g Reagens mit etwa 60 g Bleiglätte und 15 g Soda oder Potasche erfolgt. Nach Berthier reducirt: 1 Theil Wasserstoff 104, reiner Kohlenstoff 34.31, ausgeglühte Holzkohle 31.81, gewöhnliche Holzkohle 28.00, Talg 15, Zucker 14.5, gedörrtes Stärkemehl 13, gewöhnliches Stärkemehl 11, Weinsteinsäure 6, Oxalsäure 0.90, schwarzer Fluss mit 2 Theilen Weinstein 1.40, desgleichen mit $2^1/_2$ Weinstein 1.90, mit 3 Weinstein 3.80; 94 Soda und 6 Holzkohle 1.80, 88 Soda mit 12 Kohle 3.60, 90 Soda mit 10 Zucker 1.40, 90 Soda mit 10 Stärke 1.15, 80 Soda mit 20 Stärke 2.30; roher Weinstein 5.60, gereinigter Weinstein 4.50, verkohlter reiner Weinstein 3.10; Kaliumbioxalat 0,90; weisse Sodaseife 16 Theile.

Oxydirende Reagentien.

2. Oxydationsmittel. Salpeter, KNO_3, mit 46.56 K_2O und 53.44 N_2O_5 (Silbererztiegelprobe, Chromprobe), möglichst frei von Sulfaten. — Bleiglätte PbO mit 92.83 Pb und 7.17 O, wirkt oxydirend auf Metalle und Schwefelmetalle (Ansiedeprobe), sowie auch auf organische Substanzen (Brennmaterialprobe), meist in Gestalt rother gesiebter, in Essigsäure völlig löslicher und nöthigenfalls nahezu gold- und silberfreier Glätte, frei von Bleitheilchen [1]) und zuweilen, wenn silberhaltig, zu ersetzen durch reines, mit Sulfaten (Schwerspath) nicht vermengtes Bleiweiss, $2(PbCO_3) + Pb(HO)_2$ mit 86.27 PbO, am besten auf nassem Wege dargestelltes (z. B. von Dietel in Eisenach, welches frei von Gold, Silber, Antimon und Kupfer ist).

1 Theil verschiedener Schwefelmetalle erfordert nach Berthier zur Zersetzung folgende Bleiglättemengen: PbS 1.87, HgS 10—12, BiS 20, Sb_2S_3 25, ZnS 25, FeS 30, SnS$_2$ 25—30, Kupferkies 30—35, FeS$_2$ 50, As_2S_3 50—60 Theile. Herstellung silberfreier Glätte durch Oxydiren des reinsten Pattinson'schen oder Villacher Bleies durch Abtreiben oder Eintragen solchen granulirten Bleies in geschmolzenen Salpeter, oder durch allmähliches Aufstreuen von Kohlenpulver auf in einem feuerfesten Tiegel geschmolzene Glätte, wobei sich etwas Blei reducirt, welches beim Niedersinken der Glätte den Silbergehalt entzieht.

Solvirende Reagentien.

3. Solvirungsmittel und zwar:

a) saure, als: Quarzpulver; arsen- und bleifreies Glaspulver [2]) mit 60—70 Proc. und mehr SiO_2, 5—22 Proc. Alkalien, 6—25 Proc. Kalkerde, 0.5—5 Proc. Thonerde, Schmelzpunkt zwischen dem des Boraxes und Flussspath, etwa bei 1200° C.; Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ mit 16.37 Na_2O, 36.53 BO_3 und 47.10 H_2O,

1) Dingl. 194, 84. Dingl. 232, 348 (Weber).

2) Analysen von Glas in Poggend. Ann. 1879, Bd. 6, S. 431;

im entwässerten Zustande (Boraxglas, durch Schmelzen von Borax in einem Thontiegel und Ausgiessen in einen blanken Metallmörser erzeugt), leichtschmelziger als Glas und die Borsäure verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Kieselsäure; Phosphorsalz, $NaH(NH_4)P + 4H_2O$ mit 14.90 Na_2O, 12.46 NH_4O, 4.29 basischem und 34.32 Krystallwasser und 34.03 P_2O_5, nach dem Entwässern energischeres Lösungsmittel als Borax (kupferhaltige Nickelproben); Thon, als Kaolin, $Al_2Si_2O_7$ mit 46.40 SiO_2, 39.68 Al_2O_3, 6.96 H_2O und 6.96 aq; gebrannter Chinathon enthält 53 SiO_2 und 47 Al_2O_3, die meisten Thonsorten haben über 50 Proc. Kieselsäure.

b) Basische, als: Potasche, K_2CO_3 mit 68.09 K_2O und 31.91 CO_2, möglichst frei von Sulfaten, im Gemenge mit Kohle als schwarzer Fluss (S. 35) und mit Mehl (S. 35) ein kräftiges Reductions-, Fluss- und Entschwefelungsmittel. — Calcinirte Soda, Na_2CO_3 mit 58.58 Na_2O und 41.42 CO_2, wirkt etwas weniger energisch als Potasche, daher in grösserer Menge anzuwenden, ist weniger zerfliesslich, leichtschmelziger und billiger; ein sehr leichtschmelziges Flussmittel giebt ein Gemenge von 13 Theilen trockner Potasche und 10 Theilen calcinirter Soda. — Aetzalkalien, wirken kräftiger als kohlensaure, greifen aber die Schmelztiegel stark an. — Kohlensaurer Kalk $CaCO_3$ mit 56.29 CaO, in Gestalt von Kreide oder Kalkspath, bei Schmelzungen in höheren Temperaturen (z. B. bei Eisenproben, cornischen Kupferproben). — Flussspath, $CaFl_2$ mit 51.54 Ca, leichtschmelziger als Kalk und besonders wirksam zur Entfernung von Kieselsäure; mit Calciumphosphat, Schwerspath und Gyps leicht zusammenschmelzend. — Bleioxyd (Glätte, Mennige, Bleiweiss) schmilzt mit Kieselsäure, den Alkalien, den meisten schweren Metalloxyden leicht zusammen, weniger mit Erden und alkalischen Erden. — Eisenoxyd, Fe_2O_3 mit 69.3 Fe (z. B. bei Kupferproben).

Präcipitir. Reagentien.

4. Präcipitations- oder Entschwefelungsmittel: Eisen als Eisenfeile (Zinkblende-, Antimon-, Quecksilberproben) und in 4—5 mm dicken und 6—9 mm langen Drahtstücken von 0.5—2 g Gewicht (Blei- und Wismuthproben). Cyankalium (S. 36) und Blutlaugensalz (S. 36); ätzende und kohlensaure Alkalien (S. 37) zersetzen Schwefelmetalle unter Abscheidung des Metalles und Bildung von schwefligsaurem, unterschwefligsaurem, schwefelsaurem Alkali und Schwefelalkali, welches mit einem Theile des Schwefelmetalles ein Schwefelsalz (z. B. mit FeS, PbS und Cu_2S) bildet, durch Eisen meist zerlegbar; Kohle befördert die entschwefelnde Wirkung (schwarzer Fluss, Potasche und Mehl, S. 35). — Bleioxyd (S. 36). — Salpeter (S. 36) oxydirt Schwefelmetalle unter Abscheidung der Metalle (Silber, Kupfer, Blei).

5. Schwefelungsmittel. Schwefel als Schwefelblumen (Kupfersulfürprobe), Schwefelkies (cornische Kupferprobe).

Concentr. Reagentien.

6. Concentrirende Zuschläge. Blei im granulirten Zustande (Kornblei[1]), durch Schwenken von teigartig flüssigem Blei auf einem mit Kreide ausgestrichenen Troge und Sieben der Masse

1) Das Probirblei von Goldschmidt's Blei- und Silberwerk zu Braubach a. Rh. enthält nur 0.0001 Proc. Silber. — Freiberger Probirblei vom Umschmelzen bleihaltigen Zinks und Polen des Bleies.

hergestellt) und in Stangenform zur Aufnahme von Gold und Silber, als reinstes Pattinson'sches Blei (in 100 Probircentnern höchstens 0.5 Pfundtheile Silber) hinreichend silberarm, um bei Ansiedeproben gemessen zu werden (S. 9). — Silber[1]) zur Aufnahme von Gold (Quartationsprobe); Gold zur Ansammlung von Kupfer (Nickel-, Kobaltprobe). — Antimon (Antimonoxyd) und Arsen für Kupfer (Gaarmachen auf den Scherben). — Kupferoxyd für Zinn. — Schwefelkies als Ansammlungsmittel für Kupfer (Steinprobe).

Verflüchtig. Reagentien.

7. Zersetzend verflüchtigende Zuschläge. Kohle und Graphit zur Zerlegung von Sulfaten, Arseniaten und Antimoniaten beim Rösten (S. 11). — Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3$, zur Zerlegung von Sulfaten, namentlich Kupfersulfat in Glühhitze (S. 11), nicht vollständig von Blei- und Wismuthsulfat. — Kochsalz, NaCl mit 39.66 Na und 60.34 Cl, beim Schwarzkupfergaarmachen nach der cornischen Methode zur Verflüchtigung von Antimon und Arsen.

Deckmittel.

8. Luftabschliessende Zuschläge (Deckmittel). Verknistertes, möglichst sulfatfreies Kochsalz, schmilzt leicht und dünn ein und spült an den Gefässwänden haften bleibende Metalltheilchen ab, verdampft in Rothglühhitze. — Glas (S. 36) bei der Berthier'schen Brennmaterial- und der Lechprobe. — Gaare Eisenhohofenschlacke vom Holzkohlenofenbetriebe (bei Zinkproben).

Nasse Reagentien.

23. Reagentien für nasse Proben. Es kommen hauptsächlich zur Verwendung:

1. Bei gewichtsanalytischen und colorimetrischen Proben: Säuren (Salz-, Schwefel-, Salpeter- Essigsäure, Königswasser), Basen und Salze (Aetzalkalien, Alkalicarbonate, Kaliumchlorat, Eisensulfat, Schwefelnatrium u. s. w.); Metalle zum Fällen (Eisen für Kupfer in 30—35 mm langen und 2—3 mm dicken Drahtstiften oder als Pulver; Zink in Gestalt von solchen Stiften und von Granalien, sowie in Pulverform[2]) als Reductionsmittel für Eisenlösungen u. s. w.; Kupfer, am reinsten galvanisches); Brom[3]) zum Aufschliessen von Sulfureten, Goldverbindungen u. s. w.

2. Zu volumetrischen Proben: übermangansaures Kali (Chamäleon), $KMnO_4$ mit 29.8 K_2O und 70.2 Mn_2O_7, Schwefelnatrium, Cyankalium, Chlorbarium, Jodkalium, frei und mit aufgelöstem Jod, unterschwefligsaures Natron, Eisenchlorid, Chlornatrium, Rhodankalium u. s. w. Als Indicatoren: Lakmustinctur, Rothholztinctur[4]) u. s. w. für Säuren und Alkalien; für Schwefel Eisen-, Nickel-, Bleisalze und Nitroprussidnatrium; für Jod Stärkekleister; für Eisenoxyd Rhodankalium u. s. w.

---

1) Darstellung von reinem Silber: Auflösen von kupferhaltigem Silber oder Brandsilber in reiner Salpetersäure, Verdünnen mit destillirtem Wasser, Filtriren nach einiger Zeit, starkes Verdünnen des Filtrates, Fällen von Chlorsilber durch reine Salzsäure, Decantiren, mehrmaliges Auskochen des Chlorsilbers mit verdünnter Salzsäure, jedesmal Auswaschen mit destillirtem Wasser, Mengen des feuchten Chlorsilbers (3 Theile) mit trockner Soda ($1\frac{1}{2}$ Theil) und $\frac{1}{4}$ des Gemenges reinem Salpeter, Trocknen des Gemenges in einer Porzellanschale und Schmelzen im Porzellantiegel; oder Schmelzen von 100 Chlorsilber mit 70 Kreide und 4 Holzkohle (Mohr, Titrirmeth. 1874, S. 425. Fresen. Ztschr. 13, 197). 2) Dingl. 228, 378. 3) Dingl. 219, 544. 4) Fresen. Ztschr. 1875, S. 324 (Rothholz). Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, S. 1572 (Fluorescein).

Specieller Theil.

I. Blei. (K. Pr. 146.)

24. Bleierze. Bleiglanz, PbS mit 86.6 Pb, Weissbleierz, $PbCO_3$ mit 77.6 Pb, Bleivitriol, $PbSO_4$ mit 68.3 Pb, Pyromorphit, $3Pb_3P_2O_8 + PbCl$ mit 76.3 Pb, Rothbleierz, $PbCrO_4$ mit 63.2 Pb, Gelbbleierz, $PbMoO_4$ mit 57 Pb. Bleierze.

25. Trockne Bleiproben. Die Resultate derselben sind ungenau wegen Verschlackbarkeit und Flüchtigkeit des Bleies, begünstigt durch die Anwesenheit anderer flüchtiger Substanzen (Arsen, Zink, Antimon), sowie wegen möglicher Verunreinigung des Bleies durch andere Metalle (Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth). Grösstes Ausbringen z. B. aus reinem Bleiglanz 85.25 Proc., bei unreinerem Verluste bis 5 Proc. mehr. Auswägen der Könige meist von 1 zu 1 Proc., Angabe nur ganzer Procente oder nur Gehalte von 5 zu 5 Proc. (S. 8). Werth.

Die Auswahl der Probirmethode hängt davon ab, ob das Blei geschwefelt oder oxydirt und ob die Substanz rein ist oder mehr oder weniger Erden und fremde Schwefelmetalle enthält. Auswahl.

I. Geschwefelte Substanzen.

A) Bleiglanz u. s. w. ohne fremde Schwefelmetalle (ZnS, FeS, Cu_2S, Sb_2S_3, As_2S_3). Niederschlagsprobe: Zerlegung durch Alkalien allein (Oberharzer Potaschenprobe, Cyankaliumprobe) oder gleichzeitig durch Eisen (Proben im eisernen Tiegel oder in Thontiegeln) bei folgenden Reactionen: Niederschlagsprobe.

Schon in niedrigerer Temperatur Zerlegung des Schwefelbleies durch Alkalien ($7PbS + 4K_2CO_3 = 4Pb + 3(K_2PbS_2) + K_2SO_4 + 4CO_2$), Zersetzung des sonst in die Schlacke gehenden Schwefelsalzes, K_2PbS_2, entweder durch Eisen bei höherer Temperatur $3(K_2PbS_2) + 3Fe = 3Pb + 3(K_2FeS_2)$ oder wie bei der Oberharzer Potaschenprobe durch passenden Luftzutritt in niedrigerer Temperatur (Kaltthun), wobei das K_2S des Schwefelsalzes vollständig in K_2SO_4, das PbS aber nur theilweise in $PbSO_4$ übergehen soll, um dann bei Steigerung der Hitze (Heissthun) das noch rückständige PbS durch das $PbSO_4$ zu zersetzen ($PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$). In ersterem Falle begünstigt ein Kohlengehalt (schwarzer Fluss, Mehl, Weinstein) die Entschwefelung.

1. Reicher Bleiglanz mit wenig Erden.

a) Probe im eisernen Tiegel (belgische Probe). Die beste Bleiprobe mit 84.25—85.25 Proc. Bleiausbringen (also etwa 1—2, bisweilen selbst 0.5 Proc. Bleiverlust) aus reinem Bleiglanz mit 86.6 Pb wegen Anwendbarkeit einer grösserenEinwage (25—50 Probircentner und mehr) und schnellerer Ausführbarkeit bei niedrigerer Temperatur Werth.

in Folge guter Wärmeleitung des Eisentiegels; Zunahme der Bleiverluste bei grösserer Erdenmenge (nach Percy[1]) bei 10—90 Proc. kohlensaurem Kalk 1.80—7.90, bei 10—90 Proc. Kieselsäure 1.18 bis 35.10 Proc.) wegen Bildung grösserer Schlackenmengen. Seltener Schmelzen ohne alle Zuschläge (Flintshire) als mit alkalischen Zuschlägen. Ein Kohlezusatz (schwarzer Fluss, Mehl, Weinstein) wirkt der Bleioxydation entgegen, trägt zur Reduction anwesenden Bleicarbonates und Bleisulfates bei und verhütet die Oxydation des Schwefeleisens zu oxydirtem Eisen, welches die Tiegelwände stark angreift und beim Ausgiessen leicht Bleitheilchen zurückhält. Für Schwerspath ist Flussspath ein gutes Schmelzmittel. Silber und Gold gehen ins Blei, Zink und Eisen gelangen nur in Spuren ins Blei, meist in die Schlacke, Kupfer theilt sich zwischen Blei und Schlacke, Antimon geht reichlich ins Blei, Arsen verflüchtigt sich theils, geht wenig ins Blei und bildet mit Eisen grossentheils Speise.

Reactionen.

Eintragen von 50 g (10 Centner) Erz in den zwischen Cokes im Windofen (S. 24, 25) oder im Gasofen (S. 25) erhitzten dunkelrothglühenden Eisentiegel (S. 30), nachdem derselbe aus dem Ofen genommen, Zusatz von 50—100 g (10—20 Centner) schwarzem Flusse oder Potasche mit 15—20 Proc. Mehl, darauf 2—3 g (40—60 Pfund) Borax, dann 5 mm starke Kochsalzdecke. Einsetzen des beschickten Tiegels in den Windofen zwischen die dunkelrothglühenden Cokes, Bedecken des letzteren, allmähliche Steigerung der Temperatur bis zur völligen Rothgluth während etwa 5 Minuten, Erhalten dieser Temperatur bis zum ruhigen Fluss ohne Aufschäumen (3 bis 5 Minuten), Untertauchen etwa noch obenauf schwimmender Bleikörnchen u. s. w. mit einem Eisenspatel oder Holzstab, Schliessen des Ofens noch ein paar Minuten, Herausnehmen des Tiegels, etwas Abkühlenlassen, Ausgiessen seines Inhaltes in einen angewärmten, mit Graphit ausgeriebenen Einguss (zu heiss gegossen, bleibt leicht eine dünne Bleihaut am Eisen sitzen, zu kalt ausgegossen oder bei zu kaltem Eingusse verbreitet sich das Blei theilweise über die Schlacke ohne Entstehung eines gut geformten Königs), Abkühlen und Umkehren des Eingusses, rasches Abschlagen der harten, schwarzen und matten Schlacke, damit sie nicht feucht wird und sich minder gut abscheidet, vom Bleikönige, Abbürsten desselben mit heissem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, Trocknen und Wägen; nochmaliges Schmelzen der Schlacke mit etwas Potasche und Mehl oder schwarzem Flusse während 10—12 Minuten, dann Ausgiessen. Dauer der Charge vom Eintragen des Erzes in den Tiegel an bis zum ersten Ausgiessen 10—15 Minuten. Die eisernen Tiegel halten 40—50 Schmelzungen aus. Auf manchen Hütten probirt man nach diesem Verfahren auch kupferfreie Bleisteine, ärmere Erze und Schlacken.

Beschickung.

Schmelzverfahren.

England[2]) (Flintshire): 500 Grain (32.4 g) reicher Bleiglanz, 500 Grain Soda und 50 Grain Weinstein; ärmere Erze 350 Grain Soda, 150 Grain Borax und 50 Grain Weinstein; Mengen des Erzes mit $^3/_4$—$^4/_5$ der Flussmenge in der langschnauzigen Mengkapsel (Fig. 6a, S. 9), Schieben des Gemenges in den vordern Theil derselben, den Rest des Flusses dahinter, dahinter den Borax, vorsichtiges Einschütten des Ganzen in den aus dem Ofen genommenen dunkelrothglühenden Tiegel und

Beispiele.

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 61. 2) B. u. h. Ztg. 1862, S. 242; 1871, S. 61.

Schmelzverfahren, wie oben angegeben; Schmelzen der Schlacke mit 20—30 Grain Soda und 5—10 Grain Weinstein, nachdem dieselbe wohl beim Ausgiessen mittelst eines Holzstabes im Tiegel zurückgehalten; Ausbringen von reinem Bleiglanze 84.25 bis 85.25 Proc., Differenz zwischen den Proberesultaten nahe dieselbe bei Erzen vom höchsten bis zu 50 Proc. Gehalt, bei ärmeren grösser. — Ausbringen beim Schmelzen von 10 Unzen Troy (311 g) in eisernen bedeckten Schalen in einer Schmiedeesse ohne Flussmittel in Wales und Flintshire 75—82 Proc. Pb aus reinem Bleiglanze. — Bleiberg in Kärnthen: 50 g Erz, 2 Esslöffel voll Fluss (3 Weinstein, 2 Salpeter, 1 Borax), Decke von gestossenem Glase oder Kochsalz, Schmelzen 12—15 Minuten u. s. w. — Belgien: 10 g Bleiglanz mit 28 g Soda und 5 g Borax oder 10 g Soda und 10 g Weinstein. — Tarnowitz: 50 g Erz mit schwarzem Flusse, Borax und Kochsalzdecke auf einer Unterlage von wenig schwarzem Flusse; Differenz zwischen den einzelnen Proben nicht über 2 Proc. — Mechernich: 25 g Erz mit 150 g Borax und 100 g Soda und Weinstein zu gleichen Theilen; bei Schlacken mehr Borax, bei Bleisteinen mehr Soda.

b) Cyankaliumprobe[1]) im Thontiegel. Lässt sich bei niedrigerer Temperatur in kleinen oder hohen Bleischerben (Fig. 39, S. 29) ausführen und giebt ein gutes Ausbringen, ist aber kostspieliger als die vorige, das Cyankalium ist giftig und hängt sich an die poröse Tiegelmasse, so dass der blank werdende König sich oxydiren kann. Werth.

Beschickung nach Levol: 100 Theile Bleiglanz, 100 wasserfreies Blutlaugensalz, 50 Cyankalium; nach Radisson: 10 g Erz, 15 g eines Gemenges von 100 Blutlaugensalz und 50 Cyankalium nebst etwa Soda; nach Ricketts: 10 g Erz, 20 bis 25 g Cyankalium und Kochsalzdecke, oder 10 g Erz, 20 g Blutlaugensalz, 10 g Cyankalium, Kochsalzdecke, 12—15 Minuten Schmelzen bei niedriger Temperatur, Ausbringen 78.5—79.1 Proc. Beispiele.

2. Bleiglanz mit mehr Erden.

a) Probe mit schwarzem Flusse (Potasche und Mehl) und Eisen im Thontiegel. Bei dem grösseren Erdengehalte entstehen mehr Schlacken (S. 40), welche beim Ausgiessen (S. 40) mehr Bleikörnchen im Tiegel zurückhalten würden, die sich beim Erkaltenlassen der Massen im Thontiegel besser absetzen. Bleiverlust 2—3 Proc. Anwendung von hohen Bleischerben (Fig. 39, S. 29) und dann Schmelzen im Muffelofen, oder von Bleituten (Fig. 42, S. 30) und Schmelzen im Muffel- oder Windofen (S. 24), in letzterem mit Ersparung an Brennmaterial bei bequemerer Arbeit. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Schwefelmetallen wohl etwas Abrösten des Erzes (S. 10) oder Glühen in einer bedeckten Tute zur Verflüchtigung von Schwefelarsen, Schwefel aus Schwefelkies u. s. w. Wesen der Probe.

Beschickung: 5 g (1 Ctnr.) Bleiglanz zu unterst, darauf ein 4—5 mm dickes und bis 9 mm langes Stück Eisendraht (je nach dem Bleigehalte kürzer oder länger, etwa 25—30 Proc. vom Erzgewichte), darauf 15 g (3 Ctnr.) schwarzer Fluss (oder Potasche mit 15—20 Proc. Mehl), bei basischen Gangarten 2—3 g (40—60 Pfd.) Borax (ein Probirlöffel voll), 5 mm starke Kochsalzdecke, zu oberst ein haselnussgrosses Stückchen Kohle zur Erhaltung einer reducirenden Atmosphäre. Beschickung.

Langsames Erhitzen im Muffelofen bis zum Aufhören der bei Verkohlung des Mehls entstehenden gelben Flamme, stärkeres Erhitzen, wobei zuckende bläuliche Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen (das Flammen), ohne dass ein zu starkes Aufschäumen stattfindet (daher sehr vorsichtiges Feuern, namentlich bei den niedrigen Bleischerben), nach Aufhören des Flammens und Schmelzverfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1856, S. 319 (Levol); 1861, S. 170 (Kupferschläger); Bullet. de la soc. de l'industr. minérale. Tom 10, livr. 4, p. 506 (Radisson).

Schäumens $^1/_2$—$^3/_4$ stündige starke Hitze behufs Zersetzung des Schwefelsalzes (S. 39) durch Eisen. Schmelzzeit im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme (S. 24) 25—30 Minuten bei bedeckter Tute. Herausnehmen der von Kochsalzdämpften stark rauchenden Proben, Abkühlenlassen, Entschlacken, Breithämmern des Bleies, wobei das daran haftende Eisen abspringt, Abbürsten des mit Schwefeleisen überzogenen Bleies und Wägen. Kennzeichen für gut gerathene Proben: noch vorhandenes Eisen am Blei, ohne dass sich letzteres darum gelegt hat (deshalb nicht zu feiner Eisendraht), gut geschmolzene Schlacke, geschmeidiges, nicht sprödes, schwefelhaltiges Bleikorn, Uebereinstimmen der Proben auf etwa 1—3 Proc., je nach der Reichhaltigkeit.

Beispiele. Freiberg: 1 Ctr. (3.75 g) Erz, 25—30 Pfd. (0.92—1.13 g) Eisendraht, 2—$2^1/_2$ Ctr. (7.5—9.4 g) schwarzer Fluss oder Potasche und Mehl, 30—40 Pfd. (1.13—1.5 g) Borax und bei basischen Gangarten 60—70 Pfd. (2.25—2.63 g) Glas, 5 mm Kochsalzdecke, Erhitzen $^3/_4$— 1 Stunde im Windofen. — Pribram: 0.5 g roher Weinstein unten in die Tute, darauf Eisendraht, dann 5 g Bleiglanz, 12 g schwarzer Fluss und Kochsalzdecke, Erhitzen 20—25 Minuten im schwachglühenden Steinkohlenwindofen (S. 25) bis zum Niedergehen der Schmelzmasse, Nachschüren, wobei die Proben während 20—25 Minuten stark Gas entwickeln (kochen), dann noch 5 Minuten Feuern; Ausgleichdifferenzen bei Erzen mit 0—50 Proc. Pb = 2 Proc., bei über 50 Proc. Pb 3 Proc. — England: [1]) Erz- und Flussmengen, wie bei Proben im eisernen Tiegel (S. 40), Erz mit $^3/_4$—$^4/_5$ Flussmittel in einen hessischen Tiegel gethan, Rest des Flusses darauf, Einstecken eines hufeisenförmigen Streifens Schmiedeeisen, allmähliches Erhitzen während 20—25 Minuten, mehrmaliges Herumbewegen des Eisens, nach Eintritt dünnen Flusses Herausnehmen des Tiegels, Entfernen des von Bleikörnchen freien Eisens, Erkaltenlassen, Ausgiessen und Entschlacken des Königs, welcher bei zu gering gewesener Hitze hart ist, ähnlich wie Bleiglanz glänzt und die Schlacke unten mit einer glänzenden Haut überzogen ist. Ausbringen 82—83 Proc. Pb. — New-York: 10 g Erz, 25 g schwarzer Fluss, 3 Schleifen Eisendraht zum Herausnehmen nach dem Schmelzen, Kochsalzdecke. Ausbringen 78.4—78.6 Proc. von reinem Bleiglanz, Differenz der Proben 1—2 Proc. Oberharz: Früher wie Freiberg, jetzt Probe im eisernen Tiegel.

Werth. b) Ilsemann'sche (Oberharzer) Potaschenprobe. Erfordert stets einen Muffelofen, gestattet wegen Fehlens von Kohle in der Beschickung die Anwendung kleiner Bleischerben (Fig. 39, S. 29), von denen eine grössere Zahl in der Muffel Platz findet; die Resultate sind aber unsicherer und das Ausbringen etwas geringer als bei den vorherigen Proben, weil der Erfolg von der Zeit des Kaltgehens abhängt, für die kein anderes Anhalten, als die Erfahrung vorhanden (Ausprobiren, bei welcher Zeit des Kaltgehens das meiste Blei erfolgt), deshalb besonders nur anwendbar bei sich immer gleichbleibenden, einmal gekannten Erzen. Probe meist verlassen.

Beschickung. Beschickung: $2^1/_2$—3 Probircentner (12.5—15 g) Potasche in einen kleinen Bleischerben (Fig. 39, S. 29) gethan, 1 Ctr. (5 g) Bleiglanz zugefügt, mit dem Mengspatel gut umgerührt, bei basischen Erden 1 Probirlöffel voll Boraxglas darauf, 5 mm dicke Kochsalzdecke.

Ausführung. Einsetzen in den stark glühenden Muffelofen, starkes Erhitzen (25—35 Min.) bei geschlossener Muffelmündung bis zum eintretenden Fluss (wenn keine Ansätze am Rande mehr wahrnehmbar), Oeffnen der Muffel bei nachgelassener Feuerung (Kaltthun) etwa 10—15 Minuten, bis die Scherben dunkel aussehen und von verdampfendem Kochsalze nur noch schwach rauchen, um das Schwefelsalz (S. 39) durch Oxydation zu zersetzen, dann 10—15 Minuten Heissthun bei geschlos-

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 62.

sener Muffel zur Zersetzung des noch geschwefelten Bleies durch das gebildete Sulfat (S. 39), Herausnehmen der Scherben, Erkaltenlassen und Entschlacken. Gut gerathene Proben zeigen vollständig geschmolzene Schlacke und einen bleigrauen, nicht sehr blanken König, weil letzteren Falls die Hitze zu gross war. — Bei einem Antimongehalte: 10 g Erz, 35 g Potasche, 1 g Salpeter und Kochsalzdecke, 30 Minuten Schmelzen, 10 Minuten Kaltgehn, 10 Minuten Heissgehn.

3. Bleiglanz mit sehr viel Erden (z. B. Fluthafter). Ausführung der englischen Probe, S. 42, mit hufeisenförmigem Eisenblechstreifen, nur Anwendung kräftigerer, den Tiegel allerdings stärker angreifender Solvirungsmittel (Aetzalkalien) und grösserer Einwagen, als: 100 g Probirgut, 100—150 g Aetznatron, 150—250 g calcinirte Soda oder Potasche, Kochsalzdecke, Hufeisen 25 mm breit und 4 mm dick; Schmelzzeit 1—1½ Stunden bis zum völligen Fluss und bis Eisen frei von Bleikügelchen. Verfahren.

B) Schwefelblei mit fremden Schwefelmetallen (Bleiglanz mit Zinkblende, Schwefelkies u. s. w., Bleistein u. s. w.).

1. Röstreductionsprobe. Ungenau wegen leichter Verschlackung von Bleioxyd und Reduction fremder Metalloxyde, deren Metalle das Blei verunreinigen; deshalb vielfach der Schwefelsäureprobe gewichen (Rammelsberger Hütten am Unterharz). Werth.

Rösten von 1 Ctr. Erz (5 g) auf dem Röstscherben (S. 10), reducirend-solvirendes Schmelzen des Oxyde und Bleisulfat, auch wohl Erden enthaltenden Röstgutes bei nicht zu hoher Temperatur zur Reduction des Bleioxydes und zum Verschlacken der fremden Metalloxyde und Erden (bei zu hoher Temperatur reduciren sich auch viel andere Metalloxyde), entweder im hohen Bleischerben (Fig. 39, S. 29) im Muffelofen oder in der Bleitute (Fig. 42, S. 30) im Muffel- oder Windofen mit 2½—3 Ctr. (7.5—15 g) Potasche und Mehl oder schwarzem Fluss im Probirgefäss gemengt, darauf 25—30 Pfund (1.25—1.5 g) Glas (1 Probirlöffel voll), 5—10 Pfund (0.25—0.5 g) dicker Eisendraht, 25—30 Pfund (1.25—1.5 g) Borax (1 Probirlöffel voll), Kochsalzdecke mit aufgelegtem Kohlenstückchen; vorsichtiges Erhitzen wegen starken Aufblähens, Schmelzzeit nach dem Abflammen im Muffelofen 20—30 Minuten, im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme 15—20 Minuten. Nöthigenfalls Abschneiden geringer Mengen Blei von dem damit gewogenen Eisen, Wiederwägen des Eisens und Bestimmung des Bleies durch die Differenz. Verfahren.

Ungarn: 100 Pfund (10 g) geröstetes Erz beschickt mit 115 Pfund (11.5 g) schwarzem Flusse und darauf 150—200 Pfund (15—20 g) Kochsalz als Decke, bei scharfem Feuer ½ Stunde unter der Muffel geschmolzen; Erfolg von 10—12 Proc. Pb weniger, als nach der Probe mit Eisen; grösseres Ausbringen bei Zusatz von Kohlenstaub beim Rösten, dann aber unreineres Korn.

2. Schwefelsäureprobe (combinirter trockner und nasser Weg). Giebt genauere Resultate als die vorige Probe wegen Beseitigung der fremden Metalle vor dem Schmelzen, bei welch letzterem aber immer ein Bleiverlust stattfindet (S. 39). Werth.

Zersetzen von 1—2 Centner (5—10 g) des möglichst fein geriebenen Erzes im Glaskolben mit geraden Wänden (Fig. 15, S. 15) unter Erwärmen durch wenig Königswasser, Zusatz von einigen Tropfen Verfahren.

Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne, Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Auswaschen, Entwässern des Filters zwischen Fliesspapier, Trocknen des Filters nebst Rückstand (Bleisulfat und unlösliche Erden, Thon u. s. w.) auf dem Röstscherben unter der Muffel, wobei in möglichst niedriger Temperatur zuletzt das Filter verascht wird, Aufreiben der Masse, Beschicken mit 3 Ctr. (15 g) schwarzem Flusse (1 Salpeter und 3 Weinstein) oder Potasche und Mehl, dann 20—30 Pfund (1—1.5 g) Eisen im hohen Bleischerben (Fig. 39, S. 29), langsames Erhitzen unter der Muffel und darauf folgendes Schmelzen (15—20 Minuten lang) nach dem Abflammen. — Bei einem Antimongehalte des Probirgutes, welcher als antimonsaures Bleioxyd theilweise beim Bleisulfat bleibt: Aufschliessen mit starker Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure, Neutralisiren mit Soda, Ausziehen des Antimons durch Digestion mit schwefelhaltiger Schwefelnatriumlösung etwa $^1/_2$ Stunde, Filtriren, Auswaschen und Behandeln des Rückstandes nach Art der gewöhnlichen Schwefelsäureprobe.

II. Oxydirte Substanzen.

Verfahren. A) Bleioxyd ohne Erden. (Glätte, Mennige, Abstrich u. s. w.). Schmelzen bei nicht zu hoher Temperatur von 1 Centner (5 g) Probirgut mit $2^1/_2$—3 Centner (12.5—15 g) Potasche mit 30—35 Proc. Mehl oder schwarzem Flusse (bei einem etwaigen Schwefelgehalte noch mit 5—10 Pfund (0.25—0.5 g) Eisendraht), mit Kochsalzdecke und Kohlenstückchen obenauf wie bei der Röstreductionsprobe (S. 43); Schmelzzeit nach dem Abflammen im Muffelofen 20—25 Minuten, nach dem Durchschlagen der Flamme im Windofen 13—15 Minuten.

Verfahren. B) Bleioxyd mit Erden (bleiischer Herd). Beschickung wie II. A), nur Zusatz von 25—30 Proc. und mehr Borax und Schmelzzeit 5—10 Minuten länger.

C) Bleioxydsalze, und zwar:

Verfahren. 1. Weiss-, Roth-, Grün- und Gelbbleierz. Beschickung wie II. A), je nach Anwesenheit mehr oder weniger Erden Zusatz von 20—30 Proc. Borax und bei arsenhaltigem Grünbleierze von 5—10 Proc. Eisen zur Abscheidung von Arseneisen. Schmelzzeit wie bei II. B).

Beispiele. Beschickungen nach Percy für oxydische Erze: 500 Grains (gr) Erz, 350 gr Soda, 150 gr oder weniger Borax und 50 gr Weinstein, Schmelzen im eisernen Tiegel (S. 40); Weissbleierz: 500 gr Erz, 500 gr Soda, 100 gr Weinstein und 30 gr Borax, Schmelzen im Windofen im Thontiegel während etwa 20 Minuten und Ausgiessen (S. 42); Grünbleierz: 300 gr Erz, 400 gr Soda, 20 gr Kohlenpulver, 30 gr Borax; oder 350 gr Soda, 100 gr Weinstein und 30 gr Borax, etwas Eisen; Schmelzdauer vom Einbringen der Charge bis zum Ausgiessen 25—30 Minuten.

Verfahren. 2. Bleisulfat (Bleivitriol, Flugstaub, Geschur und Gekrätz, Flammofenrückstände, Abzug u. s. w.). Beschickung wie bei der Schwefelsäureprobe (S. 43), nöthigenfalls Verringerung der Eisenmenge bei wenig Schwefelsäure (z. B. bei Flugstaub und Abzug nur 10 Proc.) und Zusatz von 20—30 Proc. Borax bei anwesenden Erden.

Verfahren. 3. Bleisilicat (Schlacken). Mengen von 2 Centner (10 g) Schlacke, möglichst fein gerieben, und 3 Centner (15 g) Potasche mit 30—35 Mehl im Probirgefässe, darüber bei sauren Schlacken 20—40

Pfund (1—2 g) Borax, bei basischen 50—100 Pfund (2.5—5 g) Borax oder zur Hälfte Glas und Borax, 5—10 Pfund (0.25—0.5 g) Eisen bei schwefelhaltigen, vorher nicht etwa gerösteten Schlacken, Kochsalzdecke und Kohlenstück; Schmelzen wie bei der Röstreductionsprobe im hohen Bleischerben (Fig. 39, S. 29) oder in der Bleitute (Fig. 42, S. 30) im Muffelofen nach dem Abflammen bei sauren Schlacken 1—1½ Stunde, bei basischen ¾—1 Stunde, im Windofen in der Bleitute nach durchgeschlagener Flamme resp. ¾—1 und ½—¾ Stunde. Erforderniss ist völlige Dünnflüssigkeit der Schmelze (daher die längere Schmelzdauer), damit sich die Bleikügelchen vereinigen können.

III. Bleilegirungen.

Dieselben müssen auf nassem Wege probirt werden. [1])

26. Nasse Proben. Dieselben sind, wenn sie genaue Resultate geben sollen, umständlicher, erfordern viel Zeit, bedingen die Abwesenheit gewisser Substanzen und nähern sich in ihrer Ausführung den bei chemischen Analysen vorkommenden Manipulationen, weshalb hier nur leichter auszuführende Methoden angeführt werden sollen. Verfahren.

A) Gewichtsanalytische Proben.

1) Proben zu Bleiberg in Kärnthen [2]) und anderwärts. Erhitzen von 2 g feingepulvertem Bleiglanze mit Salpetersäure, Eindampfen nach Aufhören der rothen Dämpfe mit ein paar Tropfen Schwefelsäure bis nahe zur Trockne (bei viel Kalk Verdünnen mit ⅛ l Wasser vor Zusatz der Schwefelsäure bei nicht zu weit getriebenem Abdampfen mit Salpetersäure, um den Kalk möglichst in Lösung zu erhalten), Verdünnen nach dem Abkühlen, Filtriren, Auswaschen bis zum Aufhören der sauren Reaction des Waschwassers, Abspülen des Filterinhalts (Bleisulfat und unlösliche Erden, Schwefel u. s. w.) in ein Becherglas, Digeriren mit einer concentrirten Lösung von neutralem Natroncarbonat zur Umwandlung des Bleisulfates in Carbonat, Filtriren, Auswaschen, bis das Waschwasser durch Chlorbarium nicht mehr getrübt wird, Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salpeter- oder Essigsäure zur Ausziehung des Bleies, Filtriren, Auswaschen mit heissem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction, Ausfällen des Bleies aus dem Filtrat mit möglichst wenig Schwefelsäure, damit nicht Kalk mitfällt, Abfiltriren des Bleisulfats, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen, Ablösen vom Filter, Erhitzen bis zur Rothgluth und Wägen, wo dann bei Probe und Gegenprobe höchstens 0.1 Proc. Differenz vorkommt. — Oder: Auflösen des Erzes in Königswasser, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Chlorbleies (nebst Chloreisen, Chlorkupfer u. s. w.) durch kochendes Wasser, Filtriren, Neutralisiren des Filtrates mit Ammoniak bis zum eben eintretenden Niederschlage, Fällen des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure, Stehenlassen während etwa 6 Stunden, Filtriren des Bleisulfates, Auswaschen, Trocknen und Verbrennen des Filters, Erhitzen und Wägen des Sulfates. Verfahren.

2. Probe von Mohr. Kochen von 1 g feingepulvertem Bleiglanze mit gewöhnlicher reiner Salzsäure in einem Glas- oder Por- Verfahren.

1) Analysirmethoden für Blei: Fresen. Ztschr. 8, 118 (Fresenius). Preuss. Ztschr. 10, 125 (Hampe). 2) B. u. h. Ztg. 1871, S. 62.

zellangefässe, Zusatz eines Stückchens Zink, gelindes Erwärmen bis zum Klarwerden der Flüssigkeit, Auswaschen des gefällten Bleies durch Decantiren, Auflösen desselben in verdünnter Salpetersäure, Abfiltriren adhärirender unlöslicher Substanzen (Quarz, Schwerspath u. s. w.), starkes Verdünnen des Filtrates mit Wasser und Fällen des Bleies mit Schwefelsäure als Sulfat, wie bei 1.

Modificationen. Storer[1]) wiegt das durch Zink gefällte Blei direct oder löst es, wenn unlösliche Beimengungen daran, in Salpetersäure, wägt den Rückstand und erhält das Blei aus der Differenz. Mascazzini[2]) schmilzt das unreine getrocknete Blei mit dem $1^1/_2$—2fachen Natronkali (S. 10), 5 Theilen Borax und 5 Theilen Stärke. Löwe[3]) löst das Bleisulfat aus dessen Gemenge mit Erden durch unterschwefligsaures Natron, fällt durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung Schwefelblei und führt dasselbe in Sulfat über. Riche[4]) bestimmt das Blei elektrolytisch als Superoxyd. — Auflösen von Bleiglanz in Salzsäure, Filtriren der klaren Lösung in verdünnte Schwefelsäure und Bestimmung des Bleies als Sulfat, welches aber nicht zu stark geglüht werden darf, damit sich anwesende geringe Mengen Chlorblei, welche aber das Resultat nur wenig ungenau machen, nicht verflüchtigen.

Werth. B) Maassanalytische Methoden.[5]) Dieselben sind mehrfach vorgeschlagen, ohne jedoch praktischen Erfolg gehabt zu haben.

Verfahren. C) Colorimetrische Proben. Bischof[6]) hat ein Verfahren zur Bestimmung geringer Bleimengen angegeben, welches auf der Bräunung einer Blei enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff beruht.

II. Kupfer. (K. Pr. 169.)

Kupfererze. **27. Erze.** Gediegen Kupfer. Geschwefelte Erze: Kupferglanz Cu_2S mit 79.7 Cu; Buntkupfererz Cu_3FeS_3 mit 55.6 Cu; Kupferkies $CuFeS_2$ mit 34.6 Cu. Antimon- oder arsenhaltige Erze: Fahlerze $R_4Q_2S_7$, worin R = Cu_2, Ag_2, Fe, Zn, Hg u. s. w., Q = Sb, As, mit 15—48 Cu, bis 30 Proc. und mehr Ag und 0—18 Proc. Hg; Bournonit $PbCuSbS_3$ mit 13.03 Cu und 42.54 Pb; Enargit Cu_3AsS_4 mit 48.6 Cu. Oxydische Kupfererze: Rothkupfererz Cu_2O mit 88.8 Cu; Malachit $CuCO_4 + H_2O$ mit 58 Cu; Lasur $Cu_3C_2O_7 + H_2O$ mit 55.2 Cu; Kieselmalachit $CuSiO_3 + 2H_2O$ mit 35.7 Cu; Atakamit mit $Cu_4O_3Cl_2 + 3H_2O$ mit 59.4 Cu; Kupferphosphate mit 30—56 Cu; Kupferarseniate mit 25—50 Cu; Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$ mit 25.3 Cu.

Werth. **28. Trockne Proben.**[7]) Zeitraubend und kostspielig erfordern sie viel Uebung und sind minder genau, als die zur Zeit auf Hüttenwerken für Erzankäufe vielfach angewandten nassen Proben. Man Theorie. unterscheidet die deutsche und cornische Probe, beide darauf basirt, dass das Kupfer zum Schwefel verwandter und zum Sauerstoffe minder verwandt ist, als die das Erz u. s. w. verunreinigenden fremden Metalle (Eisen, Zink, Antimon, Blei, Arsen u. s. w.), so dass, wenn dieselben im oxydischen Zustande vorhanden oder durch Rösten in denselben versetzt sind, in einer gewissen niedrigen Tempe-

1) Storer in Fresen. Ztschr. 9, 514. B. u. h. Ztg. 1870, S. 208; 1873, S. 91. 2) Mascazzini in Dingl. 207, 46; B. u. h. Ztg. 1873, S. 207. 3) B. u. h. Ztg. 1874, S. 322. 4) B. u. h. Ztg. 1878, S. 382. 5) Mohr, Lehrb. d. Titrirmethode 1874, S. 460. Fleischer, Titrirmethode 1876, S. 42, 87, 293. Mitchell, pract. Assaying 1868, S. 397. 6) Fresen. Ztschr. 1879, S. 43. B. u. h. Ztg. 1879, S. 187. 7) B. u. h. Ztg. 1867, S. 105.

ratur beim Schmelzen (Schwarzmachen) mit Reductionsmitteln (schwefelfreier schwarzer Fluss, Potasche und Mehl) und Solvirungsmitteln (Borax, Glas) sich die fremden Metalle meistentheils verschlacken und nur zum geringern Theile in das reducirte Kupfer (Schwarzkupfer) gehen, welches dann beim oxydirenden Schmelzen (Gaarmachen) die fremden Metalle im oxydirten Zustande entlässt und in Gaarkupfer übergeht, indem die gebildeten Metalloxyde entweder durch Solvirungsmittel (Borax) verschlackt oder durch Bleioxyd in die Kapelle geführt werden. Wegen Strengflüssigkeit des Kupfers fügt man wohl beim Schwarzmachen Ansammlungs- und Verflüssigungsmittel dafür (Antimon, Arsen, weniger gut zu mehr Verlusten beim Gaarmachen führendes Blei) hinzu. Es sind die obigen beiden den Hüttenprocessen in den betreffenden Ländern nachgebildeten Proben wohl als Betriebsproben noch in Ausführung, die deutsche und die cornische oder englische, welche Modificationen erleiden, je nachdem das Kupfer durch Schwefel, Antimon oder Arsen vererzt, oder oxydirt oder legirt ist.

A) Deutsche Kupferprobe.

1. Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsengehalt. Geschwefelte u. s. w. Substanzen.

a) Rösten. Todtrösten von 5 g (1 Centner) oder so viel Erz, dass demnächst das auf dem Scherben auszubringende Gaarkupferkorn nicht viel über 0.5 g (10 Pfund) wiegt (zum Gaarmachen auf der Kapelle kann das Korn grösser sein), bei wiederholtem Aufreiben und Behandeln mit Kohle, zuletzt mit kohlensaurem Ammoniak zur vollständigen Entfernung des Schwefels (S. 11), welcher sonst beim Schwarzmachen Verluste bedingendes Schwefelkupfer erzeugt; gutes Röstgut ist alsdann erdig (ohne Metallglanz), bräunlich oder schwarz gefärbt, nicht gesintert, dampft und riecht nicht. Rösten.

Bei Kiesen 2—3maliges Aufreiben und einmalige Behandlung mit Kohlenpulver; bei Fahlerzen (Ungarn) 10—12maliges Aufreiben bei sehr niedriger Rösttemperatur von 10 g Erz, indem man die Post jedesmal herausnimmt, wenn sie zu rauchen anfängt, dann noch $^3/_4$—1stündiges Rösten bei nicht über Rothgluth ohne Kohle, Aufreiben, noch einstündiges Rösten bei bis zur Weissgluth gesteigerter Hitze. Beispiele.

b) Reducirend-solvirendes Schmelzen auf Schwarzkupfer. Zusammenreiben des Röstgutes in der eisernen Reibschale mit $^1/_3$ des erforderlichen schwarzen Flusses (aus 2—$2^1/_2$ Weinstein und 1 Salpeter oder 3 Potasche und 1 Mehl), einem Ansammlungsmittel (am besten Antimon) und bei fehlendem Eisengehalte etwas Eisenfeile zur Verminderung einer Kupferverschlackung beim Gaarmachen auf dem Scherben, Einschütten des Gemenges mittelst Mengkapsel (Fig. 6, S. 9) in eine Kupfertute (Fig. 42, S. 30) aus feuerfestem Thone, Zusatz der übrigen $^2/_3$ schwarzen Fluss, darüber Borax und Glas, Kochsalzdecke und ein Kohlenstückchen. Schwarzmachen.

Beispiele für Beschickungen: Beschickungen.

	Schwarz. Fl.	Borax	Glas	Antimon (Arsen)	Eisenfeile.
Kupferkies	300 Proc.	50 Proc.	40 Proc.	10 Proc.	—
Buntkupfererz . . .	300 „	40 „	40 „	10 „	—
Fahlerz	300 „	30 „	25 „	6 „	8
Eisenreiche Leche . .	300 „	40—50 „	40 „	10 „	—
Kupferreiche Leche .	300 „	—	„ 50—100 „	5 „	—

Für viele Fälle geeignete Beschickung: 5 g (1 Centner) Erz, 12.5—15 g ($2^1/_2$—3 Centner) schwarzer Fluss, 0.3 g (6 Pfund) Antimon, 1.25 g (25 Pfund = 1 Probirlöffelchen voll) Borax, 1.5—2.5 g (30—50 Pfund = zwei Löffelchen voll) Glas und 10—15 g (2—3 Centner) Kochsalz; oder 5 g Röstgut mit 5 g schwarzem Flusse gemengt und in die Tute gethan, darauf 8—10 g schwarzer Fluss, 1 g Borax, 2.5 g Glas und 6 mm hohe Kochsalzdecke. Ungarische Fahlerze: Halbe Röstpost = 5 g mit 7—8 g schwarzem Flusse gemengt, auf eben so viel schwarzen Fluss in die Tute gethan und mit Kochsalz bedeckt.

Amerikanische Beschickung: 10 g Erz geröstet, gemengt mit 20 g schwarzem Flusse, 3 g Boraxglas, 10—20 g Hämatit, darauf 10 g schwarzer Fluss, 3 g Holzkohle, Kochsalzdecke. — Beschicken Schwerspath oder Gyps enthaltender roher Erze und zwar 5 g mit 5 g Boraxglas, 5 g Glaspulver und 10 Proc. Colophonium, bei armen Erzen noch mit 25 Proc. kupferfreiem Schwefelkiese, wenn solcher nicht schon im Erze vorhanden, in der Kupfertute, Schmelzen unter Kochsalzdecke auf Stein (Lech), Rösten desselben und Behandeln wie oben.

Schmelzen. Schmelzzeit: im Muffel- (Fig. 25, S. 21) oder Windofen (Fig. 30, S. 24, 25) nach dem Abflammen resp. Durchschlagen der Flamme $^3/_4$ und $^1/_2$ Stunde bei Gelbrothglühhitze, in der Muffel bei hoch vor die Tuten gelegten Kohlen. Kennzeichen für gutgerathene Proben: völlig geflossener (wegen Sprödigkeit vorsichtig zu entschlackender) Regulus ohne schwarze Umhüllung von sprödem, abspringendem kupferhaltigen Lech, gut geflossene schwarze oder grüne, nicht rothe Schlacke ohne eingemengte Metallkörner.

Gaaren. c) Gaarmachen. Oxydirendes Schmelzen, wobei die fremden Oxyde sich früher oxydiren als das Kupfer und entweder, aber seltener, als leichtflüssige Massen sich ohne Weiteres abscheiden (Ungarische Spleissprobe ohne Borax und Blei) oder durch Zuschläge (Borax, Bleioxyd) aufgelöst werden müssen und mit diesen sich als Schlacke abscheiden (Gaarmachen mit Borax auf dem Scherben) oder in die poröse Kapelle ziehen (Gaarmachen mit Blei).

Blei wird vorwaltend oxydirt, das Bleioxyd giebt Sauerstoff an die fremden Metalle ab, wirkt somit als kräftiges Oxydationsmittel und erzeugt damit leichtschmelzige Verbindungen, trägt aber zur Kupferverschlackung bei, weshalb die Gaarungsmethode mit Blei weniger genau, als die mit Borax ohne solches. Eisenoxydul, Antimon und Arsen schützen das Kupfer vor Verschlackung. Nickel und Kobalt lassen sich nur schwierig vom Kupfer trennen und dann nur bei starker Verschlackung desselben (s. Nickelproben). Zinn und Zink geben strengflüssige Oxyde und solche Schlacken und erfordern, in grösserer Menge vorhanden, die Anwendung des nassen Weges. Gold und Silber bleiben im Gaarkupfer.

Scherbenproben. α) Gaarmachen (Spleissen) auf dem Scherben. a) Mit Borax. Das genaueste Verfahren (auf 1—$^1/_2$ Proc.), hauptsächlich für bleifreie, eisen-, arsen- oder antimonhaltige Schwarzkupfer. Einschmelzen von 1.25—2.5 g (25—50 Pfund) Boraxglas, je nach Grösse und Unreinheit des Königs — mittelst eines Eisenlöffels oder in einem Skarnitzel auf einen in der weissglühenden Muffel (Fig. 25, S. 21) stehenden, rings von Kohlen umgeben zu erhaltenden Gaarscherben (Fig. 38, S. 29) gethan — bei geschlossener Muffel, Oeffnen derselben, Aufsetzen des 10—12 Pfund (0.5—0.6 g) schweren Königs mit der gekrümmten Backenkluft (Fig. 46b, S. 34), Schliessen der Muffelmündung mit einer Kohle oder dem Vorsetzstein, rasches Einschmelzen des Königs bei sehr hoher Temperatur, Oeffnen der mit einer niedrigen Vorlegkohle zu versehenden Muffelmündung behufs des Luftzutrittes, wobei der König anfangs wegen Oxydation fremder Metalle (Eisen, Zink u. s. w.) oberflächlich trübe erscheint, dann nach Entfernung

derselben (ausser Antimon und Arsen) blank geht und von dem ursprünglich vorhandenen oder als Ansammlungsmittel zugesetzten Antimon oder Arsen raucht (ersteres raucht stärker als letzteres und giebt dadurch das Ende des Processes deutlicher an). Kennzeichen der Gaare: Aufhören des blank bleibenden Königs zu rauchen (bei weiter fortgesetztem Processe wird der König durch einen Ueberzug von Kupferoxydul blind) und Untersinken in die Schlacke (wenn das Korn nicht zu gross, nicht viel über 10 Pfund (etwa 0.4—0.5 g); Herausnehmen des Scherbens mit der gekrümmten Backenkluft (Fig. 46b, S. 34), vorsichtiges Abkühlen desselben bis zum Aufhören des Glühens auf Wasser, dann im Wasser und Entschlacken. Kennzeichen gut gerathener Proben: Farbe des beim Ausplatten sich bis zu einem gewissen Grade geschmeidig zeigenden Königs oberflächlich fleischroth (ein geringer Antimon- oder Arsenrückhalt macht den König nicht vollständig geschmeidig bei graulicher Farbe auf dem Bruche und gleicht geringe Verschlackungsverluste aus), Schlacke nicht oder kaum merklich roth bis auf einen rothen Fleck da, wo der König gelegen hat (rothe Schlacke deutet auf zu weit fortgesetzten Oxydationsprocess oder Mangel an Eisen, welches sowohl beim Schwarz-, als Gaarmachen das Kupfer vor Verschlackung schützt). Auswägen der Könige meist auf ganze Pfund (0.05 g) durch alle Gehalte, seltener auf $^1/_2$—$^1/_4$ Pfund.

Ausgleichungsdifferenz z. B. auf ungarischen Hütten bei Probenausfällen von

unter 5 Pfund	ausgleichbare Differenz	$^1/_2$	Pfund,				
von 5	bis unter 10	„	„	„	1	„	
„ 10	„ „ 20	„	„	„	$1^1/_2$	„	
„ 20	„ „ 40	„	„	„	2	„	
„ 40	und darüber	„	„	„	$2^1/_2$	„	

b) Für sich ohne Borax und Blei. (Ungarische Spleissprobe[1]) für antimonreichere oder bleihaltige Könige.) Eintragen des Königs auf den weissglühenden ungarischen Gaarscherben mit Fuss (S. 29) in der Muffel, Einschmelzen bei hoher Temperatur und geschlossener Muffelmündung, Oeffnen derselben nach dem Einschmelzen, Sperren des Registers, Drehen und Heben des Scherbens mit dem Spleisshaken (S. 29), wobei die aus fremden Oxyden gebildete Schlacke zurückbleibt und der König auf eine andere schlackenlose Stelle rollt, Fortsetzen des Treibens auf diese Weise bis zum Aufhören des Rauchens und Eintritt einer meergrünen Farbe des nunmehr gaaren Königs, langsames Vorrücken des Scherbens gegen die Mündung, Herausnehmen, sobald das Korn blank wird (blickt), Eintauchen des Scherbens in heisses Wasser, wo dann das Korn sich ohne Kantenrisse aushämmern lassen und kupferrothe Farbe zeigen muss; Wägen desselben, Bestimmung der Differenz (Schwärze) gegen das Schwarzkupfer und Ermittlung danach des dem Kupfer zu Gute zu rechnenden Kupferverlustes, indem man bei bleihaltigen Kupfern auf 10 Pfund Schwärzeverlust 1 Pfund und bei antimon- und arsenhaltigen Kupfern auf 10 Pfund 2 Pfund Kupferverlust rechnet; z. B. Schwarzkupferkorn wiegt 15 Pfund, Schwärze durch verschlacktes Blei 10 Pfund, wonach den 5 Pfund Gaarkupfer noch 2 Pfund als durch Blei verschlackt zugerechnet werden.

1) B. u. h. Ztg. 1866, No. 28; 1868, No. 12; 1871, S. 255.

Bei fehlendem Blei-, Antimon- und Arsengehalte Zusatz von etwas Borax, und wenn das Kupfer sehr strengflüssig (z. B. bei viel Eisen oder Kobalt und Nickel) auch etwas Blei beim Einschmelzen.

c) Mit Blei und Borax (Müsener Probe). Einschmelzen des von 1 Probircentner Erz erhaltenen Schwarzkupfers mit 50 Pfund Kornblei und einigen Pfund Borax, Luftzutritt bei fast geschlossener Muffel bis zum Blicken des Kupfers in der fortwährend sich vermehrenden bräunlichen Schlacke, Abkühlen des Scherbens in Wasser; Gegenprobe mit Gaarkupfer und Zurechnen des Kupferverlustes dabei zur Hauptprobe. 10 Pfund Blei verschlacken etwa 1 Pfund Kupfer. — In Mansfeld früher: Gaarmachen von $^1/_2$ Centner Schwarzkupfer mit 8 Pfund Blei.

Kapellenprobe.

β) Gaarmachen auf der Kapelle mit Blei. Verfahren besonders geeignet für bleihaltiges Schwarzkupfer, meist, wenn es auf rasche Bestimmung eines ungefähren Kupfergehaltes, z. B. in Schwarzkupfern ankommt; bedarf einer Correction (Gegenprobe) zur Ermittlung der Kupferverschlackung durch Blei, welches beim oxydirenden Schmelzen sich oxydirt und dann nicht blos Sauerstoff an die fremden Metalle abgiebt und sich damit in die Kapelle zieht, sondern auch einen Theil des Kupfers verschlackt. — Abwägen einer dem Gewichte des Schwarzkupferkornes gleichen Menge Gaarkupfer (z. B. 1—1.25 g [etwa 25 Pfund]) zur Gegenprobe, Einwickeln von Probe und Gegenprobe in je ein Skarnitzel, doppeltes Abwägen des 2 bis $2^1/_2$fachen vom Kupfer Kornblei, Einsetzen der beiden Bleiposten in Skarnitzeln auf je eine der beiden mitten in der stark geheizten Muffel neben einander stehenden, an einer Seite etwas abgeschliffenen, stark glühenden grösseren Kapellen (Fig. 44, S. 30), Schliessen der Muffelmündung bis zum Antreiben des Bleies (bis zum Verschwinden der dunkeln Bleihaut und Hervortreten einer weissen, stark rauchenden Oberfläche), Oeffnen der Muffel, Einsatz von Gaar- und Schwarzkupfer auf je eine Kapelle, Schliessen der Muffel, rasches Wiederantreiben bei hoher Temperatur und geschlossener Muffel, Oeffnen der mit einer niedrigen Kohle zu versehenden Muffelmündung bis nach Oxydation des Bleies und der fremden Metalle, deren Oxyde dann von der Kapelle aufgenommen werden, bis zum Blicken der Könige, sofortiges Aufstreuen von Kohlenstaub mit einem Löffel zur Verhütung der Kupferverschlackung, Einwerfen der herausgenommenen Kapellen in Wasser, Wägen beider Könige und Zurechnung des Gewichtsverlustes des Gaarkupfers zu dem Gewichte des gegaarten Königs vom Schwarzkupfer.

γ) Gaarmachen mittelst Löthrohrs. Rösten von $^1/_2$ Centner (2.5 g) Erz, Arseniciren und Schmelzen nach Art einer Nickelprobe (s. §. 40) auf eine Speise, Wägen des Kornes, Entnehmen von 1—2 Pfund (0.05—0.1 g), Einschmelzen mit Boraxglas auf Kohle in der innern Löthrohrflamme, dann Anwendung der Oxydationsflamme, bis das trübe gehende Korn blank geworden ist, weitere Behandlung desselben in der Reductionsflamme vor dem Löthrohre auf Kohle ohne Borax, bis dasselbe nicht mehr raucht, Wägen des blanken Kupferkornes und Berechnung des Gewichtes auf die angewandte Erzmenge (Rothenbacher Hütte bei Müsen). In ähnlicher Weise behandelt Kleinschmidt[1]) Antimonspeise.

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 24 (s. auch Kerl's Löthrohrprobirkunst. Clausthal 1877).

2. Oxydirte Substanzen, ohne Schwefelgehalt. Verschmelzen ohne Röstung auf Schwarzkupfer (S. 47) und Gaarmachen des Schwarzkupfers (S. 48), wobei namentlich ein Eisengehalt vor Verschlackung des Kupfers schützt (S. 47). Oxydische Substanzen.

	Schwarz. Fluss	Antimon (Arsen)	Borax	Glas	Kohlenstaub
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Arme Erze mit basischen Gangarten	300	10	30—40	20—25	—
„ „ „ sauren „	300	10	60	15	—
„ „ „ bas. u. saur. „	300	12	30	30	—
Reichere Erze	300	5—10	30—40	30—40	—
Sehr reiche Erze	300	5—10	30—40	30—40	5—10
Reiche Schlacken	300	5	30	30	5—10
Arme Schlacken	300	25—50	30—50	15—20	—

Beschikkungen.

Bei Mangel an Eisen und Abwesenheit sonstiger leicht oxydabler Metalle Zusatz von 1—10 Proc. Eisenfeile beim Schwarzmachen. — Verschmelzen sehr armer Kupfererze u. s. w. in grösserer Menge, 10—15 g (2—5 Centner), mit 20—25 Proc. kupferfreiem Schwefelkies und 20 Proc. Schwefel gemengt in einer Kupfertute, mit 100 Proc. Boraxglas, 100 Proc. Glas und 20—25 Proc. Colophonium bedeckt, dann mit Kochsalzdecke versehen auf Stein (Lechprobe), Rösten desselben (S. 48) u. s. w. — Zerlegung leichtzersetzbarer Sulfate (z. B. Kupfervitriol) vor dem Schwarzmachen durch Rösten mit Kohle (S. 11), schwerzersetzbarer Sulfate (Kupfersulfat mit Calcium- oder Baryumsulfat) durch vorheriges Schmelzen auf Stein (S. 48).

3. Legirungen. Werden auf dem Scherben oder auf der Kapelle gaar gemacht, insofern sie nicht zu viel und schwer oxydirbare Bestandtheile (Nickel, Zinn u. s. w.) enthalten, in welchem Falle der nasse Weg einzuschlagen ist. Legirungen.

B) Cornische Kupferprobe.[1]) (K. Pr. 189.) Dieselbe ist dem englischen Flammofenprocesse nachgebildet, erfordert viel Uebung und ist wegen ungenauer Resultate (Kupferverlust 20—40 Proc. je nach dem Kupfergehalte) auch auf den cornischen Hütten für Erzankäufe meist durch den nassen Weg ersetzt. Erfordert nachstehende Operationen bei Schwefel, Antimon oder Arsen enthaltenden Erzen: schwaches Rösten im Tiegel (Fig. 40, S. 29), Schmelzen auf Rohstein in demselben Tiegel, Rösten desselben, Schmelzen des Röstgutes auf Schwarzkupfer, Reinigung (Waschen) des letzteren durch Schmelzen mit Oxydations- und Solvirungsmitteln, Gaarschmelzen des gewaschenen Schwarzkupfers mit Oxydations- und Solvirungsmitteln, Schlackenschmelzen. Ausführung sämmtlicher Operationen in cornischen Thontiegeln (Fig. 40, S. 29). Werth. Verfahren.

29. Nasse Proben. Dieselben haben wegen grösserer Genauigkeit und einfacherer Ausführung die trocknen Proben vielfach verdrängt. Die Auswahl einer der zahlreichen nassen Proben richtet sich hauptsächlich nach den fremden Beimengungen (Antimon, Arsen, Blei, Wismuth, Quecksilber u. s. w.) und auch wohl nach dem Kupfergehalte des Probirgutes. Colorimetrische Proben eignen sich besonders für arme Erze und Producte und zieht man maassanalytische Proben gewichtsanalytischen wohl vor, wenn viele Proben rasch hintereinander zu machen sind. Werth. Auswahl.

1) Ann. d. mines, Vol. 13, p. 183 (Moissenet); Mitchell, Manual of practical Assaying 1868, p. 299.

Probirmethoden.

A) Gewichtsanalytische Proben. Die Methoden zur Bestimmung des Kupfers in metallischem Zustande (schwedische und galvanische Probe) sind einfacher und bequemer auszuführen, als die Abscheidung des Kupfers in constanten Verbindungen (Sulfürprobe, Rhodanürprobe). Die schwedische Probe verläuft rascher als die galvanische, allerdings auf Kosten der Genauigkeit, namentlich bei geringeren Gehalten.

Wesen der Probe.

1. Modificirte schwedische Probe.[1]) Fällung des Kupfers aus seiner schwefel- oder salzsauren Lösung (nicht salpetersauren, weil sich das gefällte Kupfer in Salpetersäure immer wieder auflöst) durch Eisen oder Zink und Bestimmung des Kupfers als Metall oder als Oxyd. Störend ist die Anwesenheit von Metallen, welche ebenfalls durch Eisen und Zink gefällt werden.

Solche Metalle lassen sich aber theils während der Manipulationen als unschädlich abscheiden (Blei als Sulfat, Silber als Chlorsilber, Quecksilber durch Glühen des Fällkupfers) oder müssen durch Vorarbeiten entfernt werden (Arsen durch Röstung des Probirgutes mit Kohlenpulver oder erst für sich, dann mit Zusatz von etwas Schwefelkies bei nicht zu hoher Temperatur, Zinn und Antimon durch Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, dann Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen bis nahe zum Kochen, nöthigenfalls noch Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure bei Schwefelmetallen, Eindampfen zur Trockne bis zum Aufhören des Rauchens, Auflösen mit heissem Wasser, Filtriren, Versetzen der Lösung mit etwas Salz- oder Schwefelsäure u. s. w.; oder Entfernung von Antimon durch Schmelzen des Probirgutes mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat im Silbertiegel, Auslaugen des Kaliumantimoniates und Auflösen des Rückstandes; oder: Lösen des Probirguts, Neutralisiren mit Soda, Digeriren mit Schwefelnatriumlösung zur Ausziehung von Antimon, Arsen und Zinn, Filtriren und Lösen des ausgewaschenen Rückstandes wie vorhin). Wismuth lässt sich nur umständlich auf analytisch-chemischem Wege abscheiden. Bitumen enthaltende Erze, z. B. Kupferschiefer, müssen vor dem Lösen gebrannt werden. Unreines (schwarzes) Fällkupfer kann nach den Titrirproben von Parkes und Fleitmann (S. 59 und 60) noch weiter untersucht werden.

Eisen als Fällungsmittel.

a) Fällen mit Eisen. Zersetzen von 1—5 g und mehr Probirgut (je nach dem Kupfergehalte, gewöhnlich $^1/_2$—1 Centner = 2.5—5 g) in einem bauchigen, schräg gestellten Kolben (Fig. 9, S. 13) durch Erhitzen mit Salzsäure unter zeitweiligem Zusatze von etwas rauchender Salpetersäure oder chlorsaurem Kali zur möglichsten Oxydation ausgeschiedenen, Erztheilchen einhüllenden Schwefels, oder gleich durch Königswasser (s. auch S. 13, Zersetzungsmethode für Schwefelmetalle), Eindampfen mit etwas Schwefelsäure zur Trockne oder bis sich schwefelsaure Dämpfe im Kolben zeigen, Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur trocknen Masse (zur Auflösung basischer Salze) und dann vorsichtig Wasser oder gleich von Wasser zur erkalteten, noch freie Säure enthaltenden Flüssigkeit, Kochen im ersteren Fall, Filtriren der vollständig salpetersäurefreien Flüssigkeit in einen Glaskolben mit geraden Wänden (Fig. 15, S. 15) von etwa 75 mm unterer Weite und 150 mm Höhe, Auswaschen des Rückstandes, bis das Waschwasser auf blankem Eisenbleche keinen rothen Fleck mehr hervorbringt, Zusatz von zwei 3—4 cm langen Stücken Eisendraht von etwa 3 mm Dicke (man kann auch zur Abkürzung der Probe gleich in eine Porzellanschale filtriren, in welcher der Eisendraht liegt, wo

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 12.

dann schon während des Filtrirens Kupfer ausfällt), gelindes Erwärmen des hinreichend verdünnten Filtrates, bis ein in die entfärbte Flüssigkeit getauchter zugespitzter Eisendraht keinen röthlichen Kupferniederschlag mehr zeigt, zweimaliges Decantiren des Kupfers mit kaltem Wasser in ein grosses Becherglas (zur Vermeidung einer Abscheidung basischer Eisensalze, die durch heisses Wasser leichter entstehen), dreimaliges Decantiren mit kochendem Wasser, völliges Füllen des Kolbens mit kaltem Wasser, Daraufhalten einer Porzellanschale mit plattem Boden von etwa 80 mm Weite und 20 mm Höhe, Umkippen des Kolbens, etwas Lüften der Kolbenmündung durch Schiefhalten des Kolbens, damit sich die Schale grossentheils mit Wasser füllt, Stehenlassen des Kolbens in der Schale, bis alles Kupfer nebst den Eisendrähten sich in letztere gesenkt hat (feine Kohlentheilchen aus den Eisenstäben bleiben längere Zeit noch in der Flüssigkeit schwimmen), seitliches Abziehen des Kolbens aus der etwas geneigten Schale, Abwischen der Eisenstäbe mit den Fingern, Abspülen der letzteren im Wasser der Schale, noch zweimaliges Decantiren des Kupfers mit kochendem Wasser in der Porzellanschale, möglichst vollständiges Abgiessen des Wassers vom Kupfer, Befeuchten desselben mit absolutem Alkohol, Trocknen in der Schale im Wasserbade bis zur staubigen Beschaffenheit, Ausschütten des am besten im Exsiccator erkalteten Kupfers auf das Wagenschälchen mit Hilfe eines Borstenpinsels oder in einen tarirten Porzellantiegel, rasches Wägen, nochmaliges 10—15 Minuten langes Trocknen und Wiederwägen bis die Resultate stimmen, oder Glühen des auf einem Röstscherben ausgebreiteten getrockneten Kupfers im Muffelofen und Berechnen des Metalles aus dem gebildeten Kupferoxyde (100 Kupferoxyd = 79.88 Kupfer). Zeigen die Decantirwässer im Becherglase einen röthlichen Bodensatz von Kupfer, dann Decantiren des Wassers, Filtriren des Bodensalzes, Trocknen des Filters, Glühen auf dem Ansiedescherben und Zurechnung des aus dem Kupferoxyde sich ergebenden Kupfergehaltes zu dem Hauptgehalte.

Correction wegen eines von etwa abgesetzten basischen Eisensalzen im Fällkupfer enthaltenen Eisenrückhaltes: Glühen des Fällkupfers auf dem Ansiedescherben bis zum Schwarzwerden, Wägen des gebildeten Kupfer- und Eisenoxydes, Auflösen in Salz- oder Schwefelsäure, Fällen des Eisenoxydes durch Ammoniak, Abfiltriren desselben auf ein kleines Filter von aschenarmem Papiere, Trocknen und Glühen des Filters, Abziehen des gefundenen Eisenoxydes von dem Gewichte des Kupferoxyd-Eisenoxydes und Berechnung des Kupfers aus dem sich ergebenden reinen Kupferoxyde. — Man kann auch das gesammte Fällkupfer statt Decantirens abfiltriren, Trocknen, Glühen, Wägen und zur Berücksichtigung des Eisengehaltes wie vorhin Auflösen u. s. w.

Reines Fällkupfer ist schön kupferroth, bei einem Antimon- und Arsengehalte der Lösung erst kupferroth, dann von dem später gefällten Antimon und Arsen schwarz. Ersteres bleibt nach dem zur Trocknedampfen mit Schwefelsäure und Wiederaufnehmen mit Wasser grösstentheils als basisch schwefelsaures Antimonoxyd zurück, während Arsen in Lösung geht. — Prüfung des Rückstandes vom Lösen des Erzes u. s. w. auf einen etwaigen Kupfergehalt durch Erhitzen mit Salpetersäure, Filtriren und Zusatz von überschüssigem Ammoniak (Entstehung einer blauen Färbung oder nicht).

Modificationen.

Statt zweier Eisendrahtstifte auch Anwendung eines im Kreise gebogenen gewellten Drahtes mit vertikal emporragendem einen Ende, Eintauchen des Ringes in die in einem Becherglase befindliche Flüssigkeit, aus der das Drahtende hervorsteht; nach beendigter Fällung Abspülen des Kupfers vom Drahte, Decantiren u. s. w. wie oben. — Oder: Anwendung eines Eisenblechstreifens statt Drahtes, wobei aber der Streifen gleich nach der Ausfällung des Kupfers aus der Flüssigkeit genommen werden muss, damit nicht basische Eisensalze sich reichlich abscheiden. In zu concentrirten Flüssigkeiten setzt sich das Kupfer zu fest am Eisen an.

Zink als Fällungsmittel.

b) Fällen mit blei- und arsenfreiem Zink.[1]) Herstellung einer schwefelsauren Lösung aus dem Probirgute nach S. 52, Filtriren in ein Becherglas, Einstellen eines Zinkstreifens, mässiges Erwärmen, bis ein eingehaltener blanker Eisendraht sich nicht mehr röthet (oder ein herausgenommener Tropfen auf Porzellan von Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gebräunt wird), Herausnehmen des Zinkstreifens, Abwaschen des Fällkupfers mit der Spritzflasche, Filtriren bis auf eine kleine das Kupfer bedeckende Schicht, Zusatz von einigen Tropfen warmer Salzsäure zur Lösung etwa noch vorhandener Zinktheilchen, Decantiren u. s. w. wie bei Fällung mit Eisen (S. 53) oder Filtriren nach Aufhören der Bläschenbildung, schnelles Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen, Ablösen des Kupfers vom Filter, Glühen auf einem Platin- oder Porzellandeckel oder auf einem Röstscherben in der Muffel und rasches Wägen des Kupferoxydes. Die schwarze Schicht auf dem in die Flüssigkeit eingetauchten Ende des Zinkstabes ist eine lockere Zinkschicht, gefärbt durch eine Spur Schwefelkupfer. Nickel, durch Eisen nicht fällbar, wird durch Zink gefällt, nicht aber Kobalt.

Modificationen.

Anwendung von Zinkgranalien statt Zinkstreifens, die sich dann völlig lösen müssen bis zum Aufhören der Bläschen, dann Decantiren des Kupfers u. s. w. — Filtriren der kupferhaltigen Flüssigkeit in eine Platinschale, Zusatz von etwas Salzsäure, Erwärmen unter Zusatz einiger Stängelchen Zink, wobei sich Kupfer fest am Platin und lose am Zink absetzt, Abreiben und Abspritzen des ersteren vom Zinke nach vollständiger Fällung (durch Schwefelwasserstoff zu controliren), Absetzenlassen, Decantiren, Aufgiessen von heissem, mit etwas Salzsäure versetzten Wasser, rasches Auswaschen mit heissem Wasser durch Decantiren, damit sich nicht Kupfer löst, zuletzt Befeuchten desselben mit etwas absolutem Alkohol, Trocknen auf dem Wasserbade oder bei 110—120° und Wägen der tarirten, im Exsiccator erkalteten Platinschale oder zur grössten Genauigkeit Glühen des Kupfers im Wasserstoffstrome (s. Sulfürprobe Fig. 52, 53, S. 57) bei aufgelegter durchlochter Glimmerplatte. — Kupferschiefer:[2]) Erwärmen von 5 g mit 40—50 ccm Salzsäure, dann nach Austreibung der Kohlensäure Zusatz von 6 ccm verdünnter, aus gleichen Theilen Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. und Wasser bestehender Säure (bei bitumenfreien oder gebrannten Erzen von 1 ccm Salpetersäure), $^1/_2$stündiges Digeriren, $^1/_4$stündiges Kochen, Filtriren der heissen, keine freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit in ein Becherglas, Einstellen eines Zinkstäbchens auf einem Platinblechstreifen, Fällung des Kupfers während $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden Decantiren des Fällkupfers, Auflösen desselben nebst dem am Platinbleche haftenden in Salpetersäure und Titriren mit Cyankaliumlösung (s. S. 59).

Wesen der Probe.

2. Galvanische Probe.[3]) Ausfällung des Kupfers mittelst galvanischen Stromes auf gewogenes Platin in cohärenter Gestalt aus einer sauren salpetersauren, wohl unfiltrirten Lösung, aus welcher nicht gefällt werden: Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom; am positiven Pole abgeschieden werden als Superoxyde: Blei, Mangan

1) Fresen. Ztschr. f. analyt. Chem. 3, 334 (Mohr und Fresenius). Oest. Ztschr. 1868, No. 48 (v. Kripp). Erdmann's J. f. pr. Chem. 102, 477 (Ullgreen). Darstellung von pulverförmigem Zinke in Dingl. 228, 378. 2) Fresen. Ztschr. 8, 9. 3) Fresen. Ztschr. 3, 334; 7, 253; 9, 102. B. u. h. Ztg. 1869, S. 43, 181; 1872, S. 251; 1875, S. 155; 1877, S. 5, 32. Preuss. Ztschr. 17, Lief. 3; 20, Lief. 1. Grothe, polyt. Ztschr. 1877, S. 11.

und zum Theil Silber, regulinisch am negativen Pol vor dem Kupfer Quecksilber, gleichzeitig mit demselben Silber und Wismuth, erst längere Zeit nach demselben Selen, Antimon und Arsen, so dass die Probe im Allgemeinen die Abwesenheit der letztgenannten Metalle und Metalloide, welche die schön rothe Farbe des Kupfers schwärzen, erfordert. Antimon bleibt beim Auflösen der Probesubstanz in Salpetersäure zurück. Nach diesem sehr genauen einfachen und sowohl für reiche, als auch arme Substanzen anwendbaren Verfahren lässt sich gleichzeitig eine grössere Anzahl von Proben ausführen.

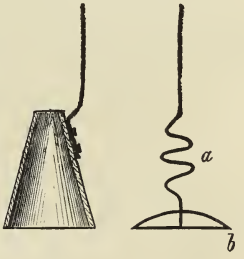
Galvanischer Strom.

Der galvanische Strom wird zweckmässig erzeugt durch eine constante Meidinger-Pinkus'sche Batterie [1]) (mit 6 grossen Elementen für reiche und mit 4 kleinen Elementen für arme Kupfererze unter 10 Proc. Cu) oder eine Clamond'sche thermoelektrische Säule [2]) (aus einer Anzahl ringförmig angeordneter Zink-Antimon-Elemente bestehend und durch die Leuchtgasflamme erhitzt), deren Strom drei Batterien à 6 grossen Meidinger'schen Elementen gleich kommt. Bei zu starkem Strome setzt sich das Kupfer auf dem Platin nicht fest an. Aus saurer schwefelsaurer Lösung scheidet sich das Kupfer nicht rein und zusammenhängend ab und bei Anwesenheit von Eisen wird ein Theil davon mit dem Kupfer niedergeschlagen, ein anderer zu Oxydul reducirt.

Verfahren.

Auflösen von 1 g oder mehr Probirgut in starker Salpetersäure, Eindampfen in einer Porzellanschale zur Trockne, nöthigenfalls Erhitzen der Schale auf der Lampe behuf Verbrennens von ausgeschiedenem Schwefel (S. 13), Lösen in 20 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., Filtriren in ein Becherglas, Verdünnen des Filtrates auf 180 bis 200 ccm, Umrühren, Einstellen der etwa 16 g wiegenden Platinspirale *a* (Fig. 50) in das Becherglas, Darüberhängen an einem Stative mit Doppelklemme des etwa 20 g wägenden aufgeschlitzten Platinconus (Fig. 49) derart, dass der untere Theil des Kegels bei reichen Proben höchstens 1 cm, bei ärmeren nur $^1/_2$ cm vom Fussringe *b* der Spirale absteht, aber ein Theil des Conus aus der Flüssigkeit hervorragt; Verbindung des Kegels mit dem negativen, der Spirale mit dem positiven Pole mittelst Drähten in Drahthaltern und Bedecken des Becherglases in einem in zwei Hälften getheilten Uhrglase mit Einschnitten in jeder Hälfte für die Drähte. Stromstärke gewöhnlich der Art, dass im Voltameter aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten 90—100 ccm Knallgas entwickelt werden, bei kupferreichen Substanzen bis 180 ccm. Nach 12—18stündigem Elektrolysiren Untersuchung der Flüssigkeit noch auf einen Kupfergehalt durch Hinzufügen von Wasser und Umrühren, wo dann die blank gebliebenen, jetzt aber eingetauchten Stellen des Platinkegels sich entweder noch mit einem rothen Kupferanfluge überziehen oder nicht; letzteren Falls Einstellen des Becherglases in eine

Fig. 49. Fig. 50.



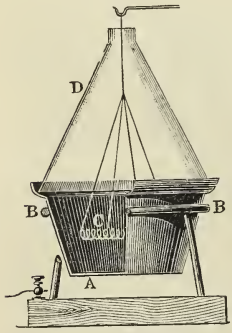
1) Fresen. Ztschr. 11, 4 (Mansfeld). 2) B. u. h. Ztg. 1875, S. 155, 251, 303 (zu beziehen von Koch und Seewald in Eisleben, den S. 28 bezeichneten Firmen und W. Pfanhauser in Wien VII, Westbahnstr. 9.

geräumige Porzellanschale, Verdrängen der sauren Flüssigkeit im Becherglase durch Hinzuschütten von viel Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction (oder Abhebern der Flüssigkeit unter Zugiessen von Wasser aus einer Spritzflasche so lange, bis die Gasentwickelung am positiven Pole aufhört), Herausnehmen des Platinconus, Einstellen in ein Becherglas mit Wasser, Abspritzen mit heissem Wasser, Aufstellen auf mehrfach zusammengefaltetes Fliesspapier, Einstellen in ein Becherglas mit absolutem Alkohol oder Abspritzen damit, Aufstellen auf Fliesspapier, Trocknen in einem Luftbade bei etwa 94° C. (oder bei einiger Uebung rascher über einem durch eine Lampe erhitzten Eisenbleche oder durch Einhalten des Conus in die heisse Luft einer durch die Flamme erhitzten grossen Platin- oder Silberschale), Abkühlenlassen, Wägen und Bestimmung des Kupfers aus dem Mehrgewichte des tarirten Conus, von welchem das Kupfer wieder durch heisse Salpetersäure weggelöst wird. Dunkle Flecke auf dem rothen Kupfer deuten auf Arsen, Antimon oder Selen. In kleinen Mengen vorhanden erfolgt die Fällung der beiden ersteren aus stark saurer Lösung nur langsam und gar nicht, wenn man den Strom unterbricht, sobald die Flüssigkeit noch einen schwachen Stich ins Bläuliche besitzt. Die Anwesenheit einer grösseren Menge Eisen hindert die vollständige Kupferfällung wegen Wiederlösung des Kupfers durch Eisenoxydsulfat unter Bildung von Eisenoxydul, mit welchem freie Salpetersäure schwarzbraune Zonen um den Platinconus erzeugt, in welchem Falle also die Kupferfällung nicht exact verläuft; alsdann Auflösen des Probirgutes in 40 ccm Salpetersäure und 360 ccm Wasser bei Anwendung eines stärkeren Stromes, welcher im Volta'schen Galvanometer in $^1/_2$ Stunde 120 ccm Knallgas giebt; oder besser Ausfällen des Kupfers aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, Lösen des Schwefelkupfers mit 30 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., Digeriren bis zum Gelbwerden des Schwefels, dann Zusatz von 200 ccm Wasser und Elektrolysiren.

Modificationen.

Herpin[1]) löst 1 g und mehr Probirgut in Salpetersäure, dampft fast zur Trockne, nimmt mit Wasser, mit 4—5 ccm Schwefelsäure versetzt, auf, verdünnt auf 60—70 ccm, giesst die Flüssigkeit in die Platinschale *A* (Fig. 51), verbindet das leitende Gestell *B* der Schale mit dem negativen Pole, die Platinspirale *C* mit dem positiven Pole und elektrolysirt bei aufgestelltem Trichter *D*, giesst nach der Ausfällung die Flüssigkeit aus der Schale, spült dieselbe mit Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet, wägt und findet aus ihrem Mehrgewichte das Kupfer. — Hampe's[2]) Untersuchungsmethode für Gaar- und Raffinadkupfer: Auflösen von 25 g in einem Becherglase in 200 ccm Wasser und 175—180 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. bei mässiger Wärme, Zusatz von 25 g vorher verdünnter Schwefelsäure (etwa 4 ccm mehr, als zur Ueberführung des Nitrats in Sulfat erforderlich); Abdampfen in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, Erhitzen auf einem trocknen Marienbade bis zur Verflüchtigung der freien Schwefelsäure, Zusatz von 20 ccm Salpetersäure zur Masse in der abgekühlten bedeckten Schale, allmähliches Einfliessenlassen von Wasser bis zu

Fig. 51.



1) B. u. h. Ztg. 1875, S. 394; Dingl. 217, 440. 2) Preuss. Ztschr. 21, Lief. 5. Fresen. Ztschr. 13, 176.

350 ccm Volumen, Entfernung des Silbers durch eine dem Silbergehalte entsprechende Menge Salzsäure, Elektrolysiren in einem 400—450 ccm fassenden Glase von 9.2 cm lichter Weite und 15 cm Höhe bei Entwicklung von 130 ccm Knallgas im Voltameter aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten (kann zwischen 90—180 ccm schwanken), Elektrolysiren während etwa 72 Stunden und weiteres Verfahren wie oben. — Ermittlung geringer Mengen Wismuth im Fällkupfer: Auflösen in Salpetersäure, Zusatz eines grossen Ueberschusses von concentrirter Salzsäure, Wegkochen der Salzsalpetersäure, Abdampfen eines Salzsäureüberschusses im Wasserbade, Zugiessen einer grossen Menge kochenden Wassers, Abfiltriren des aus basischem Wismuth- und Kupfersalze bestehenden Niederschlages nach 24 Stunden, Wiederlösen desselben in Salzsäure, nochmaliges Fällen durch Wasser, Lösen des Niederschlages in Salpetersäure und Abscheidung eines Kupfergehaltes durch kohlensaures Ammoniak.

3. Sulfürprobe.[1]) (K. Pr. 202.) Erfordert die Abwesenheit von Metallen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden und deren Schwefelmetalle im Wasserstoffstrome nicht verflüchtigt werden (Silber, Blei, Wismuth, Cadmium, Antimon, Zinn). Blei lässt sich vorher durch Schwefelsäure, Antimon und Zinn durch Salpetersäure beim Lösen abscheiden; Schwefelquecksilber und Schwefelarsen sind flüchtig. Bei einem grösseren Nickelgehalte fällt durch Schwefelwasserstoff Schwefelnickel mit, nur bei grossem Ueberschusse von Säure zu vermeiden. Anwendbarkeit.

Zersetzung von 1—5 g Substanz durch Salpetersäure oder Königswasser, Entfernung des rückständigen Schwefels mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Entstehen weisser Nebel, Verdünnen mit Wasser, Ausfällen von Silber mit Kochsalz, Filtriren, Fällen mit Schwefelwasserstoff bei 80—100° C. etwa 1 Stunde lang (Cu_2S filtrirt dann rascher und oxydirt sich weniger), Filtriren, rasches Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen des Filters zwischen Fliesspapier, dann rasch im heissen Sandbade, Ablösen des Niederschlags davon, Veraschen des Filters unter Schwefelzusatz auf dem Deckel des tarirten Porzellantiegels, in welch letzterem das Schwefelkupfer, starkes Glühen desselben nach Schwefelzusatz ($^1/_2$ g) etwa $^1/_2$ Stunde unter Zuleiten von Wasserstoff oder Leuchtgas durch eine Oeffnung im unterwärts mit dem Filterrückstande versehenen Deckel oder in einer aufgelegten Glimmerplatte, wobei Cu_2S entsteht mit 79.85 Proc. Kupfer. (Im Kohlensäurestrome erhält man zu viel Cu_2S wegen minder vollständiger Zerlegung des Einfach-Schwefelkupfers.) Verfahren.

Von Nickelmünzen löst man z. B. 0.5 g in Salpetersäure, dampft mit 1 ccm Schwefelsäure zur Trockne, verdünnt mit 200 ccm siedendem Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff u. s. w.

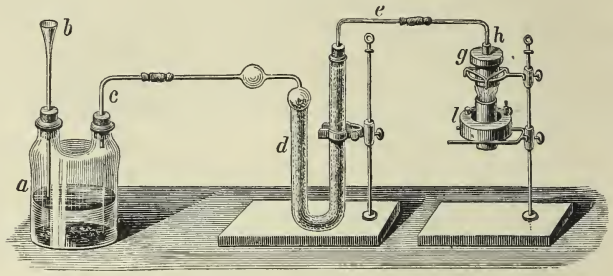
Apparate[2]) zum Glühen im Wasserstoffstrome. Fig. 52: *a* Gefäss mit Wasser und Zink. *b* Trichter zum Eingiessen von Schwefelsäure. *c* Gasabführungsrohr. *d* Chlorcalciumrohr. *e* Gasabführungsrohr *g* Porzellantiegel mit durchlochtem Deckel *h* (Rose'scher Tiegel). *l* Lampe. — Fig. 53: *a* Gasentwicklungsflasche mit Trichterstopfen *b*. *c* Waschgefäss mit concentrirter Schwefelsäure. *d* Chlorcalciumrohr. *e* Kugelrohr zur Aufnahme der Substanz. Zum Reinigen des Wasserstoffgases von Kohlenwasserstoffen u. s. w. dient auch zweckmässig Kaliumpermanganatlösung und dann Aetznatronlösung dahinterher.

1) Bestimmung des Kupfers in kupferhaltigen Kiesen, Abbränden und ausgelaugten Abbränden in Fresen. Ztschr. 16, 335. 2) Sicherheitsvorrichtung für Wasserstoffentwicklungsapparate in Fresen. Ztschr. 16, 93. Poggend. Ann. 1876, Hft. 10.

Anwendbarkeit.

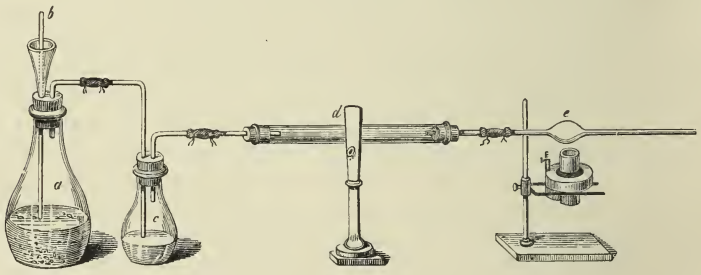
4. Rhodanürprobe.[1]) Gestattet die Anwesenheit von Nickel, Zink, Eisen und Arsen. Auflösen von 0.5—1 g Probirgut und mehr in Salpetersäure, Abdampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, wobei

Fig. 52.



freie Schwefelsäure völlig auszutreiben, Auflösen in wenig Wasser, Zusatz von viel schwefliger Säure zur kalten Lösung, allmählicher Zusatz von Rhodankalium zur Fällung von weissem Kupferrhodanür (bei zu viel Rhodankaliumzusatz auf einmal entsteht schwarzes Rhodanid, welches erst allmählich durch schweflige Säure zu Rhodanür reducirt wird); hinreichender Rhodansalz-Zusatz ist vorhanden, wenn

Fig. 53.



die Flüssigkeit eben röthlichbraun wird, von Eisenfärbung herrührend bei einem Eisengehalte der Reagentien, wo dann aber die Flüssigkeit nach einiger Zeit farblos wird; Absetzenlassen des Niederschlages, Decantiren mit kaltem Wasser, bis Silberlösung vom Waschwasser nicht mehr getrübt wird, Filtriren auf ein gewogenes Filter, 12 Stunden Trocknen bei 105—110° und Wägen (100 $Cu_2 S_2 Cy_2$ = 52.2 Cu); zur Controle: Veraschen des Filters für sich, Rösten des Rhodankupfers im Porzellantiegel zur Zerstörung des Rhodans, Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome (S. 57).

Beispiele.

Nickelmünzen: Lösen von 1 g in 10 ccm Salpetersäure von 1.18 spec. Gew., Abdampfen mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure, Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit 50 ccm wässriger schwefliger Säure und 2 g Rhodankalium, Filtriren

1) Fresen. Ztschr. 17, 55.

nach 12 Stunden u. s. w. Ueber Bestimmung des Nickels im Filtrat s. Nickel. — Bei einem Zinngehalte (Bronce): Auflösen von 1 g Legirung in einem Gemisch von 6 ccm concentrirter Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. und 3 ccm Wasser, wenn Einwirkung vorüber einige Zeit Erhitzen, dann mit 50 ccm siedendem Wasser Erhitzen, Absetzenlassen, Auswaschen und Wägen des von Kupfer freien Zinnoxydes mit 78.7 Proc. Zinn. Bei andern Säureverhältnissen bleibt das Zinnoxyd kupferhaltig. Schwarze Punkte nach dem Auflösen bestehen aus Schwefelnickel, dann Zusatz von etwas Salzsäure zur Salpetersäure. Arsen bleibt bei der Fällung des Kupfers mit Rhodankalium im Filtrate; Zusatz von schwefliger Säure, Wegkochen derselben, Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff. Eisen bleibt beim Nickel, durch zweimaliges Lösen und Fällen durch Ammoniak abzuscheiden. — Bestimmung von Schwefel durch Chlorbarium.

Auswahl.

B) Maassanalytische Proben.[1]) (K. Pr. 204.) Es ist eine grössere Anzahl von Fällungsanalysen (nach Pelouze mit Schwefelnatrium, nach Galetti mittelst Ferrocyankaliums, nach Schwarz mit xanthogensaurem Kalium, nach Vollhard mittelst Rhodankaliums) und Reductionsanalysen (nach de Haen mit Natriumhyposulfit und Jodkalium, nach Weil mit Zinnchlorür, nach Parkes mit Cyankalium, nach Schwarz mit Eisenchlorid und Chamäleon u. a.) empfohlen. Von diesen Proben hat besonders die Cyankaliumprobe auf Hüttenwerken Anwendung gefunden wegen leichter Ausführbarkeit und scharfen Reactionsendes; auch ist die Weil'sche Zinnchlorürprobe einfach und beide Methoden eignen sich besonders zur weitern Prüfung von bei der schwedischen Probe erhaltenem unreinen schwarzen Fällkupfer (S. 54).

Wesen derselben.

1. Parkes' Cyankaliumprobe.[2]) (K. Pr. 206.) Beruht auf der Reduction eines ammoniakalischen Kupferoxydsalzes durch Cyankalium, wobei unter Bildung von farblosem Kupfercyanür die blaue Lösung entfärbt wird ($4\,Cu\,N_2\,O_6 + 8\,K\,Cy + 2\,Am_2\,O = = 4\,Cu\,Cy + 8\,KNO_3 + 2\,Am\,Cy + 2\,Am\,Cy\,O$). Störend wirken Metalle, welche mit Ammoniak eine gefärbte Lösung (Nickel, Kobalt) oder eine ungefärbte Lösung geben (Zink, Mangan), oder mit Ammoniak einen voluminösen, schwer von Kupferoxydhydrat auszuwaschenden Niederschlag erzeugen (Eisenoxyd, Thonerde); Blei, Silber, Zinn und Antimon lassen sich durch Vorarbeiten entfernen und Arsen schadet nicht, wenn nicht gleichzeitig Eisenoxyd vorhanden, weil arsensaures Eisenoxyd in Ammoniak löslich ist. Die Probe giebt, in der Praxis vielfach angewandt, hinreichend genaue Resultate, wenn man immer unter gleichen Verhältnissen arbeitet (gleiche Grade der Verdünnung, Anwendung gleicher Mengen von Säuren und Ammoniak u. s. w.)

Verfahren.

Auflösen von:

10 g	Erz	bei	0.1—1	Proc.	Cu
5 g	„	„	1—5	„	„
2.5 g	„	„	5—30	„	„
1—0.5 g	„	„	30—80	„	„

1) Mohr, Lehrb. d. Titrirmethode 1874, S. 214, 262, 319, 473, 665. B. u. h. Ztg. 1871, S. 222 (Pelouze); 1869, S. 19; 1877, S. 207 (Schwarz); 1870, S. 447; 1872, S. 26. Oestr. Ztschr. 1871, No. 17. Oest. Jahrb. d. Bergakademien u. s. w. 1872, Bd. 20, S. 133 (Weil). Fresen. Ztschr. 17, 53 (Rhodanprobe). 2) B. u. h. Ztg. 1867, S. 102 1869, S. 18; 1871, S. 222; 1872, S. 207, 347, 419. Oest. Jahrb. 20, 133.

in Salpetersäure, Verdampfen bei einem Bleigehalte mit Schwefelsäure bis nahe zur Trockne, Verdünnen mit Wasser auf $^1/_4$ l, Fällen (wenn obige schädliche Metalle vorhanden) mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Abfiltriren des Schwefelkupfers, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Abspritzen des Schwefelkupfers vom Filter in dieselbe Flasche, in welcher die Lösung geschehen, Erhitzen mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure von 1.41 spec. Gew., bis der Schwefel sich kugelförmig abscheidet, Hinzufügen von Ammoniak, bis Niederschlag erfolgt, dann noch 20 ccm kohlensaure Ammoniakflüssigkeit (1 : 10), Abfiltriren der völlig klaren Lösung vom Schwefel in ein Becherglas, Behandeln des in der Flasche zurückgelassenen Schwefels mit Salzsäure und Kaliumchlorat bis zur völligen Lösung, Abdampfen derselben im Sandbade zur Trockne, Behandlung des Rückstandes wie oben mit Wasser, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak und Filtriren zur Hauptflüssigkeit; Ausbreiten des Filters vom abgespritzten Schwefelwasserstoffniederschlage in einem Becherglase, Uebergiessen mit Wasser, Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, Kochen während einiger Minuten, Zusatz von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, wie oben, und Filtriren zur Hauptflüssigkeit, welche auf $^1/_2$ l verdünnt wird und schliesslich nur noch schwach nach Ammoniak riechen darf. Entnahme von 20 ccm Flüssigkeit und Titriren mit Cyankaliumlösung, bis noch ein hellvioletter Stich vorhanden (am besten in einer Porzellanschale zu sehen), welcher nach 1—2 Minuten verschwindet. (Beim Titriren bei 60° C. ergiebt sich der Kupfergehalt etwas geringer, aber richtiger.) Titerbestimmung des möglichst frisch anzuwendenden Cyankaliums: Auflösen von 5 g Cyankalium in $^1/_4$ l Wasser; Auflösen von 1 g galvanischem Kupfer in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, wie oben Verdünnen auf 1 l, wo dann 100 ccm der Lösung 0.1 g Kupfer enthalten, auf welche der Titer des Cyankaliums gestellt wird.

Mit Eisen (S. 52) oder Zink (S. 54) gefälltes Kupfer, z. B. von 5 g Erz (Mansfelder Kupferschiefer, S. 54), ist nach diesem Verfahren zu untersuchen durch Auflösen in 8—16 ccm Salpetersäure von 1.2 sp. Gew. je nach dem Kupfergehalte, gelindes Erwärmen, Erkaltenlassen, Uebersättigen mit 10 ccm eines Gemisches von 1 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Wasser, Titriren mit Cyankalium, wovon 1 ccm 0.005 g Kupfer entspricht. — Cyankaliumlösung ist zweckmässig in einer dicht verschlossenen grünen Flasche, vor Sonnenlicht geschützt, aufzubewahren.

Verfahren. 2. Fleitmann's Eisenchloridprobe.[1]) Auflösen von durch Zink (S. 54) gefälltem Kupfer in mit Salzsäure versetzter Eisenchloridlösung bei Luftabschluss (z. B. im Kolben mit Kautschukventil, Fig. 10, S. 13), wobei Eisenchlorür entsteht ($Cu + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2$), welches mit Chamäleon bis zum Verbleiben der röthlichen Färbung titrirt wird.

Titerstellung. Zur Titerstellung der Chamäleonlösung: Auflösen von 0.2—0.3 g Claviersaitendraht mit durchschnittlich 0.4 Proc. Kohlenstoff (also bei 0.2 g mit 0.1992 g Eisen) in einem mit 200 ccm Marke versehenen Kolben in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss, Ab-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 98, 141.

kühlenlassen, Verdünnen mit kaltem ausgekochten Wasser auf 200 ccm, Zutröpfelnlassen zweimal zu je 100 ccm Eisenlösung von Chamäleonlösung (erhalten durch Auflösen von 4.5 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser, wo dann 1 ccm = 0.008 g Eisen) in den auf weisses Papier gestellten Kolben, bis die licht rosarothe Färbung bleibt. 1 ccm Lösung zweckmässig = 6—10 mg Eisen, wo dann noch deutliche Färbung von 1 Tropfen Chamäleon eintritt. 1 Aeq. Cu (31.50) = 2 Aeq. Fe (55.90). Statt mit aufgelöstem Eisen kann man den Titer des Chamäleons auch mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak mit 6 Aeq. H_2O stellen, welches 14.286 Proc. Eisen enthält.

Enthält die ursprüngliche Kupferlösung Salpetersäure, Wismuth oder Blei, dann Fällen mit Ammoniak im Ueberschuss, Filtriren und Niederschlagen des Kupfers durch fein zertheiltes Zink in ammoniakalischer Lösung in der Wärme.

C) Colorimetrische Proben.[1]) (K. Pr. 208.)

Verfahren.

1. Heine'sche Probe für arme Erze und Producte (Schlacken u. s. w.). K. Pr. 210. Bereitung von Musterflüssigkeiten mit 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 und 0.1 Probirpfund, resp. mit 0.025, 0.02, 0.015, 0.01 und 0.005 g Kupfer in 120 ccm Flüssigkeit, indem man entweder eine genau abgewogene grössere Menge Kupfer auflöst und dann zu multiplen Volumen verdünnt, um die einzelnen obigen Abstufungen im Kupfergehalt in gleichen Volumtheilen Flüssigkeit (z. B. 120 ccm) zu erhalten, oder directes genaues Abwägen galvanischen Kupfers in den oben angegebenen Mengen, Auflösen mit einigen Tropfen Salpetersäure in einem graduirten Porzellangefässe (z. B. einer 4 Unzen Mensur der Apotheker), Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Verdünnen der klaren blauen Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zur 120 ccm (oder 4 Unzen) angebenden Marke, Eingiessen der Lösungen in oblonge Mustergläser von genau gleichem Querschnitt, etwa 50 mm lang, 50 mm breit und 110 mm hoch, gutes Verschliessen derselben und Notiren auf den Gläsern: 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 Pfund oder 0.025, 0.02, 0.015, 0.01 und 0.005 g Cu in 120 ccm Flüssigkeit. Herstellung der Probeflüssigkeit: Auflösen von 1 Centner (5 g) oder mehr Erz, Bereitung einer ammoniakalischen Kupferlösung davon, wie bei der Cyankaliumprobe (S. 59), Messen ihres Volumens nach ccm (oder nach Unzen), Einschütten von der Lösung in ein leeres Musterglas, Vergleichung der Farbenintensität der Flüssigkeit mit der der Mustergläser (gegen ein weisses Papier mit der schmalen Seite gehalten) und Beobachtung, mit welcher Musterflüssigkeit die Farbenintensität der Probelösung übereinstimmt, dann Berechnung des Kupfergehaltes unter Berücksichtigung des Volumens der Probeflüssigkeit.

Hatte man z. B. 1 Probircentner (100 Pfund = 5 g) Erz angewandt und erhielt davon 300 ccm Probeflüssigkeit, deren Färbung übereinstimmte mit der der Musterflüssigkeit von 0.4 Pfund in 120 ccm, so beträgt der Kupfergehalt in 1 Centner 1 Proc. (120 : 0.4 = 300 : x).

Verdünnen der Probeflüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, wenn sie dunkler ist als die dunkelste Musterflüssigkeit, im entgegen-

1) Dingl. 1857, S. 436. Berggeist 1867, No. 27.

gesetzten Falle Eindampfen der Probeflüssigkeit auf ein gemessenes Volum. Hohe Kupfergehalte ergeben sich minder genau, weil ein Beobachtungsfehler bei dem erforderlichen starken Verdünnen sich multiplicirt; Bestimmung von höchstens 1—2 Proc. Kupfer am zweckmässigsten.

Modification. Beim Fällen eisenhaltiger Kupferlösungen durch Ammoniak hält das Eisenoxydhydrat[1]) immer Kupfer zurück (S. 59); Ausgleichen dieses Rückhaltes durch Zusatz von Eisen in solcher Menge, wie sie ungefähr dem Eisengehalt der Probe entspricht, bei Herstellung der Musterflüssigkeit (Schlackenproben in Swansea). Organische Stoffe in Berührung mit Salpetersäure erzeugen mit Ammoniak leicht einen bei der Farbenvergleichung störenden grünlichen Stich der Kupferlösung (daher Brennen von Kupferschiefer und Verbrennen von Filtern vor Berührung mit Salpetersäure); trübwerdende ammoniakalische Lösungen (z. B. beim Verdünnen mit gewöhnlichem Wasser bei einem Bleigehalte) lässt man sich klären und filtrirt nochmals.

Verfahren. 2. Jaquelin-Hubert's Probe für grössere Kupfergehalte. K. Pr. 213. Verwendung von nur einer Normal- oder Musterflüssigkeit mit bestimmtem Gehalte und Vergleichung derselben mit der Probeflüssigkeit in einer einseitig geschlossenen calibrirten Röhre, indem bei reicheren Substanzen die Probeflüssigkeit, bei ärmeren die Musterflüssigkeit bis Erreichung gleicher Farbenintensitäten verdünnt, dann das Volum gemessen und der Kupfergehalt berechnet wird. Normalflüssigkeit mit 0.5 g Kupfer in 1000 ccm. Wegen leichter Beobachtungsfehler wird eine gewichts- oder maassanalytische Probe bei grösseren Kupfergehalten häufig vorgezogen.

III. Silber. (K. Pr. 236.)

Erze. **30. Erze.** Gediegen Silber, Amalgam, Ag und Hg mit 26.5—86, Antimonsilber, Ag und Sb mit 59—84, Tellursilber, Ag_2Te mit 62.79, Silberglanz, Ag_2S mit 87.1, Sprödglaserz (Melanglanz), Ag_5SbS_4 mit 68.56, Rothgültigerz (Pyrargyrit), $Ag_3(Sb, As)S_3$ mit 65.38—58.98, Miargyrit, $AgSbS_2$ mit 35.86, Polybasit, $Ag(Cu, Fe, Zn)_9Sb(As)S_6$ mit 64—75, Silberkupferglanz, CuAgS mit 53, Hornsilber, AgCl mit 75.26, Jodsilber, AgJ mit 46, Bromsilber, AgBr mit 57.45 Ag.

Wesen der Proben. **31. Proben für Nichtlegirungen.**[2]) (K. Pr. 240.) Die trocknen Proben beruhen darauf, das Silbererz durch Blei oder Bleioxyd zu zerlegen, das frei gemachte Silber an einen Ueberschuss des Bleies zu binden und fremde Substanzen durch passende Zuschläge zu verschlacken, dann das silberhaltige Blei (Werkblei) zur Abscheidung des Silbers abzutreiben. Je nach den fremden Beimengungen kann das Verbleien im Ansiedescherben (Ansiede- oder Einränkprobe) oder im Tiegel (Tiegelprobe) erfolgen; seltener treibt man den bei Bleiproben erhaltenen Regulus ab (combinirte Blei- und Silberprobe).

Auswahl. Die Tiegelprobe gestattet das Nehmen grösserer Probequanten, was auf den Silberverlust günstig einwirkt, und empfiehlt sich besonders bei armen sowie bei antimon- und arsenfreien Sustanzen (Chlor-, Brom-, Jodsilber, Schlacken), ferner bei solchen Erzen (z. B. mit gediegen Silber) oder für Silberkrätzen von sehr ungleich-

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 302. 2) Blossom über Gold- und Silberproben in „The Amer. Chemist", Jan. 1871, S. 250. Aaron, a practical Treatise on Testing and Working Silver Ores. San Francisco, Dewey et Co., 1877.

mässiger Zusammensetzung; die Ansiedeprobe mehr für Schwefel, Antimon und Arsen enthaltende Erze, jedoch auch für die übrigen Substanzen, so dass diese Probe eine generelle; indes ist bei Substanzen der erstgenannten Art die Tiegelprobe einfacher, billiger und führt rascher zum Ziele. In Amerika ist die Tiegelprobe, in Deutschland die Ansiedeprobe mehr üblich, ohne dass die eine der andern merklich überlegen wäre. [1])

Nasse Proben sind wenig gebräuchlich.

I. Trockne Proben.

A) Darstellung von Werkblei.

1. Ansiede-, Verschlackungs- oder Einränkprobe. Theorie. Oxydirendes Schmelzen von Erzen mit Blei, welches letztere sich oxydirt, das Bleioxyd Sauerstoff an die Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle abgiebt und auch die gebildeten Oxyde und vorhandene Erden verschlackt, wobei man der Verschlackung von basischen Erden durch Boraxzusatz zu Hilfe kommt.

Beim Beschicken kommen in Betracht:

a) Die Menge des anzuwendenden Bleies (entweder silberfreies Kornblei, welches abgemessen wird, S. 9, 37, oder silberhaltiges Kornblei, dessen Silbergehalt durch Zulegen des daraus erfolgenden entsprechenden Silberkornes zu den Gewichten beim Wägen in Abrechnung gebracht wird) richtet sich nach der leichteren oder schwierigeren Zersetzbarkeit der Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle durch Bleioxyd (S. 36) oder nach der Abwesenheit solcher. Beschickungsverhältnisse.

Die zu nehmenden Bleimultiplen vom Erz nennt man Bleischweren.

Am leichtesten wird Schwefelblei zersetzt, dann folgen Schwefeleisen und Schwefelzink, dann Schwefelkupfer und am schwierigsten geschwefelte und arsenicirte Kupfer- und Nickelerze.

b) Die Boraxmenge richtet sich nach der Strengflüssigkeit der Erden (Kieselsäure und thonige Substanzen verlangen wenig, Kalkerde und Magnesia viel Borax) und der erzeugten Metalloxyde (viel erfordern Eisenoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Nickel- und Kobalterze, wenig Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w.).

Man darf in jedem Falle anfangs nur wenig Borax nehmen, damit die ganze Oberfläche der Schmelze sich damit nicht überzieht und den Luftzutritt abschliesst; wenn mehr nöthig, dann Nachsetzen von Borax vor dem letzten Heissthun. Viel Antimon- und Zinkoxyd machen demnächst die Kapellen rissig.

c) Die Anzahl der einzuwägenden Proben nimmt mit der Grösse des Silbergehaltes und der Ungleichartigkeit des Erzes zu, z. B. bei Erzen mit

1— 39	Pfundtheilen	Ag	im	Centner	(S. 32)	Einwage	2fach
40— 79	„	„	„	„		„	3 „
80—149	„	„	„	„		„	4 „
150—299	„	„	„	„		„	6 „
300 u. darüber	„	„	„	„		„	8—10 „

und wird dann das arithmetische Mittel genommen.

d) Grösse der Abwage bei unter 1 Proc. Silbergehalt 5 g

1) B. u. h. Ztg. 1867, S. 102; 1874, S. 68; 1877, S. 232.

(1 Centner), bei über 1 Proc. 2.5 g (0.5 Centner), bei sehr reichen 1—0.5 g; bei sehr armen Erzen werden die beim Ansieden erfolgenden Bleikönige durch weiteres Zusammenverschlacken concentrirt (Concentrationsprobe).

Beschikkungs-Beispiele.

Nachstehende Tabelle giebt einige Beispiele für verschiedene Beschickungen:

Silberhaltige Substanzen.	Blei -fach.	Borax Proc.	Anmerkungen.
Amalgamirrückstände .	12—15	bis 15	Man siedet zwei Proben, jede zu 1 Probircentner (5 g) an und treibt die erfolgenden beiden Könige auf einer Kapelle ab.
Antimonerze	16	200	25 Pfd. (1.25 g) zur Probe.
Antimonsilber	32	300	Desgleichen.
Argentan	20—24	bis 40	50 Pfd. (2.5 g) zur Probe.
Arsenikalische Erze . .	bis 16	bis 50	Hohe Temperatur beim Ansieden, um Randbildung zu vermeiden.
Bleiglanz, reiner . . .	6	0—15	
„ kiesiger . .	bis 11	20—30	
„ blendiger . .			
Bleispeise	10—20	15—25	1/2 Ctr. (2.5 g) zur Probe, die Könige von zwei Proben nochmals verschlackt, anfangs mit wenig Borax, dann von demselben nachgesetzt.
Bleistein	9—20	12—25	
„ nickelhaltiger .	11—14	—	
Bronce	20—24	20—25	1/2 Ctr. (2.5 g) zur Probe, wiederholt angesotten.
Darrkupfer	18—20	10	1/2 Ctr. (2.5 g) zur Probe.
Dürrerze, gewöhnliche .	12—15	bis 15	
„ basische . .	8	25—50	
„ saure	8	0—20	
„ kiesige . . .	12—14	10—15	
Eisen, Roheisen . . .	8—12	2—3 1 Glas	Das Eisen wird vorher unter der Muffel bei Luftzutritt oder mittelst Salpetersäure oxydirt.
Fluthafter	12—15	15	Man macht mehrere, bis 30 Proben, verschlackt die erfolgenden Werkbleikönige bis auf einen und treibt diesen ab.
Gaarkupfer	18—20	1—5	1/2 Ctr. (2.5 g) zur Probe.
Gekrätz, silber- und goldhaltiges	8—9	0—20	Siehe S. 3.
Herd, bleiischer . . .	8	10—20	
Kanonenmetall	20—24	20—25	1/2 Ctr. (2.5 g) zur Probe.
Kienstöcke	18—20	10	Desgleichen.
Kobalthaltige Erze . .	20	15—20	
Kupferhaltige Erze . .	10—20	10—15	
Kupferstein	12—15	10—15	
Messing	20—24	15—20	Desgleichen.
Nickelhaltige Erze . .	20	15—20	Desgleichen.
Ofenbrüche	12—14	10—15	
Rohstein	10—12	bis 30	Der grösste Theil des Borax wird nachgesetzt.
Schlacken	12—15	10—15	Wie Fluthafter.
Schwarzkupfer	18—20	10—15	1/2 Ctr. (2.5 g) zur Probe.

Silberhaltige Substanzen.	Blei -fach.	Borax Proc.	Anmerkungen.
Rückstände von der Schwarzkupferamalgamation und Silberextraction	8—10	1—10	$^1/_2$ Ctr. (2.5 g) zur Probe.
Zinkische Erze	10—16	15—25	Einschmelzen bei hoher Temperatur.
Zink, silberhaltig . . .	16	16	25 Pfd. (1.25 g) Zinnoxyd mit dem 16-fachen Blei und 16 Th. Borax.
Zinnhaltige Erze . . .	20—30	15—25	Man siedet mehrere Male an.
Zinn, silberhaltig . . .	16	16	25 Pfd. (1.25 g) Zinnoxyd mit 16 Th. Blei und 4 Th. Boraxglas.

Ansieden.

Abmessen (S. 9) oder Abwägen der nach der Tabelle erforderlichen Bleimenge, ungefähres Vertheilen derselben auf zwei Ansiedescherben (Fig. 37, S. 29), Zusetzen des genau auf der Vorwage abgewogenen Probirgutes zu der einen Hälfte, Umrühren, Ausbreiten der andern Hälfte Kornblei darauf, Zusatz von Borax; Einbringen der Scherben mittelst der Gabelkluft (Fig. 46a, S. 34) in die sehr stark geheizte Muffel, Schliessen der Oeffnung bei starker Feuerung, wobei das Blei zunächst einschmilzt und beim Niedersinken schon Silber aus dem Erze aufnimmt, welches auf die Oberfläche tretend abröstet und durch das gleichzeitig gebildete Bleioxyd kräftig oxydirt wird, wo sich dann vom Rande des Scherbens aus Schlacke bildet, indem ein anderer Theil Bleioxyd sich mit den gebildeten Metalloxyden, den Erden und dem Borax verbindet. Diese Periode des ersten Heissthuns (Röst- und Schmelzperiode) ist (nach 25—30 Min.) vorüber, wenn sich völlig geschmolzene Schlacke ohne Ansätze am Rande als Ring zeigt. (Strengflüssige Erze, z. B. zinkische, kobalt- und nickelhaltige, sehr kalkreiche erfordern die stärkste Hitze, und schmelzen sie auch bei dieser nicht völlig, so muss vor dem letzten Heissthun viel Borax zugesetzt werden.) Dann folgt die zweite Periode (Kaltgehen, Verschlackungsperiode) bei etwas unterlassener Feuerung und geöffneter Muffelmündung mit niedriger Kohle darin, bis bei fortgesetzter Oxydation des Bleies und der fremden Metallverbindungen die ganze Oberfläche zugeschlackt ist (nach 20—30 Minuten), dann etwa 10—15 Minuten dauerndes letztes Heissthun bei geschlossener Muffelmündung und stärkerem Feuern, um Alles recht dünnflüssig zu machen, zuletzt Herausnehmen der Proben mit der Gabelkluft und im Scherben Erkaltenlassen oder zur Beschleunigung des Erkaltens Ausgiessen des Scherbeninhalts in die mit Kreide oder Röthel ausgestrichenen Vertiefungen eines angewärmten Buckel- oder Giessbleches (S. 34), dann nach dem Erkalten sorgfältiges Ausschlacken der Bleikönige und Hämmern derselben in Würfelform mit abgestumpften Ecken und Kanten. Ganze Dauer $^3/_4$—$1^1/_4$ Stunden, je nach der Strengflüssigkeit der Erze. Bei sehr armen Erzen Aufsetzen mehrerer der erhaltenen Werkbleikönige auf einen Scherben ohne oder mit wenig Borax, Verschlacken wie oben angegeben und nöthigenfalls Wiederholung der Concentration,

bis zuletzt ein König mit dem Gesammtsilbergehalte erfolgt. Nochmalige Verschlackung empfiehlt sich auch bei zu grossem König oder wenn derselbe viel Antimon, Arsen oder Kupfer enthält; ein Nickelgehalt lässt kein ungestörtes Abtreiben zu. Eine Kapelle, z. B. von 16—18 g Gewicht, absorbirt etwa das gleiche Gewicht Glätte, wonach die Grösse des Königs zu bemessen ist.

Beispiele. Ungarn[1]): 2 halbe Centner (à 5 g), jeder mit 8—16 Schweren von Villacher Kornblei derart beschickt, dass $^1/_3$ mit dem Erz und etwas Silberfluss (2 Villacher geschmolzene Glätte und 1 calcinirter Borax) gemengt und $^2/_3$ darüber ausgebreitet werden. — Unterharz: 1 Centner (5 g) mit 10 Centnern (50 g) Kornblei und 15 - 20 Pfund (0.75—1 g) Borax im Ansiedescherben gemischt und 10 Pfund (0.5 g) Borax als Decke. Kapellen aus 3 Holzasche und 1 Knochenmehl. Auswägen auf 0.2 Pfundtheile = 0.002 Proc. — Mexico[2]): Ansieden von 2—3 g, Auswägen bis auf 0.0005 g. — Chlorirend geröstetes Erz: Ansieden von 5—10 g Erz mit dem 10fachen Blei und Abtreiben zur Bestimmung des Gesammtsilbergehaltes; Auslaugen des Chlorsilbers aus einer zweiten Probe mit unterschwefligsaurem Natron und Ansieden u. s. w. des Rückstandes auf unchlorirtes Silber.

Schmelzverfahren. 2. Tiegelprobe. Schmelzen mit Bleioxyd (Glätte, Bleiweiss), welches die Schwefelmetalle zersetzen soll (S. 36), mit Flussmittel (Potasche, Borax) zur Verschlackung von Oxyden und Erden und mit wenig Kohle (Kohlenstaub, Mehl, Weinstein, schwarzem Fluss), welche Blei reduciren und dieses dann das Silber aufnehmen soll. Die Menge des Reductionsmittels richtet sich nach der auf Glätte reducirend wirkenden Kraft des Erzes (S. 36), damit kein zu grosser, mehr Silberverluste beim Abtreiben herbeiführender Bleikönig erfolgt (nicht über 15 bis 25 g). Vorheriges Rösten von Erzen mit grösserem Gehalte an Antimon, Arsen und Zink zur Verhütung der Bildung von in die dann silberreichere Schlacke gehenden Oxysulfureten u. s. w. — Mengen von 5 g fein zerriebenem Erze in einem glattwandigen Tiegel von etwa 45 mm oberem und 30 mm unterem Durchmesser bei 145 mm innerer und 165 mm äusserer Höhe mit 40 g eines Flusses aus 1.5 Theilen Glätte, 0.15 Theilen Potasche und 0.08 Theilen Mehl, Darüberschütten von 25 g Glätte und darüber etwa 4 g Borax, Einsetzen der Tiegel im Windofen auf eine Unterlage von den Rost etwa 100—150 mm hoch bedeckenden glühenden Cokes, Umgeben der Tiegel bis zur Höhe ihres Randes mit Holzkohlen, Offenlassen des Windofens während der ersten $^1/_4$ Stunde, Aufsetzen des Windofendeckels nach zugegebenen Kohlen und Schmelzen noch $^1/_4$ Stunde, Herausnehmen der Proben, Erkaltenlassen und Entschlacken des 20—25 g wiegenden Bleikönigs (Chili). Gleichzeitiges Schmelzen der gleichen Menge Glätte, wie zur Probe genommen, ohne Erz mit Flussmitteln, Entschlacken und Abtreiben des Bleikönigs zur Ermittelung des vom Hauptkorne abzurechnenden Silbergehaltes. — Oder: Schmelzen von 5 g Erz mit 50 g Glätte, 2 g Weinstein, 12 g Soda bei Salzdecke und Abtreiben des Bleikönigs. Bleiweiss ist hinreichend silberfrei.

Beispiele. Mexikanische Beschickung[3]): 20 g Erz, 66 g Glätte, 66 g Natriumcarbonat, 3 g Kohlenstaub, Mengen in einem Tiegel von obigen Dimensionen, Bedecken mit 20 g Kochsalz, Einsetzen von 40 Stück Proben und Schmelzen wie oben erst $^1/_4$ Stunde bei offenem, dann $^1/_2$ Stunde bei bedecktem Windofen; Reduction von 66 g Glätte zur Silberbestimmung. Andere Beschickung: 16 g Erz, 48 g Glätte, 60 g Natriumcarbonat, 16—20 g Kohlenpulver, welches bei viel Schwefelkies wegbleibt. Andere Vorschrift: 2 g Erz, 25 g Glätte, 10 g Natriumbicarbonat,

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 254. 2) Ebend. 1872, S. 59. 3) Ebend. 1874, S. 86.

Kochsalzdecke. — Spanien[1]): Schmelzen von 1 Centner (5 g) Erz mit 4 Centnern (20 g) Glätte, Borax, schwarzem Fluss oder Potasche und Mehl bei Kochsalzdecke in einer Tute. — Englische Beschickung: 10 g Erz, 10 g Soda, 50 g Glätte und 1—1.5 g Weinstein, Decke von 10 g Kochsalz und 10 g Borax. — Gold- und Silberkrätzen: Einschütten von 10 g Borax und 10 g Weinstein in einen glattwandigen, oben 75 mm weiten und 110 mm hohen Tiegel, darauf 20 g Glätte, Befeuchten der Tiegelwände durch sanftes Anhauchen, Schräghalten und Drehen des Tiegels, so dass auf $^2/_3$ seiner Höhe Glätte am Rande hängen bleibt, Hinzufügen von 15 g Potasche und 25 g Krätze (S. 3), Mengen des Ganzen mit einem breiten Spatel, dann Decke von 10 g Soda und darauf 12 mm stark Kochsalz, zuletzt Herumstreuen rings um die Tiegelwand von 5 g Glätte; Füllen des Windofens mit wallnussgrossen Stücken Gascokes, Feststampfen der glühenden Cokes, Einsetzen von 6—8 Tiegeln zwischen dieselben, so dass der Tiegelrand nur wenig hervorragt, Bedecken des Ofens, allmähliche Erhöhung der Temperatur bis zum Aufhören des Aufblähens, rasche Steigerung der Hitze während 15—20 Minuten, bis die Proben dünn, blank und gleichmässig fliessen, also im Ganzen nach $^1/_2$ Stunde fertig sind, Entschlacken der erkalteten, etwa 22 g schweren Könige (bei grossen Posten 5fache Probe), Abtreiben derselben, Untersuchung der am besten im Gewichte stimmenden 4 Körner auf Gold, dessen Menge sich danach in 100 g Probirgut ergiebt. — Sonstige Krätzbeschickungen: 25 g Krätze, 25 g Mennige, 35 g Fluss aus 600 Potasche, 200 Borax, 100 Glasgalle, 100 Soda, 30 Salpeter, 30 Kohlenpulver; oder 25 g Krätze, 20 g Kochsalz, 20 g Soda, 20 g Potasche, 25 g Glätte, 10 g Weinstein, 10 g Glaspulver; oder 25 g Krätze, 20 g Glätte, 25 g Fluss (1 Potasche und 1 Soda), Kochsalzdecke, Schmelzen im Windofen zwischen Cokes bis zum ruhigen Fluss, etwa $^3/_4$ Stunden (Braubach). — Schlacken: 10 g Schlacken, 150—160 g Glätte, 2.5 g Quarz, 0.25 g Kohlenstaub, Schmelzen in einer Bleitute 20 Minuten nach Aufhören der Gasentwicklung im Windofen und Zusammenabtreiben der Bleikönige von zwei Proben (Pribram). In Freiberg: 2 Centner (7.5 g) Schlacken, gemengt mit 3—4 Centnern (11—15 g) Potasche und Mehl in der Bleitute, Aufstreuen von 5—8 Centnern (19—30 g) Kornblei, dreistündiges Windofenfeuer. — Fluthabgänge (Pochwerksafter): Mengen von 2 Centnern (10 g) Substanz mit 6—12 Centnern (60—120 g) Potasche und Mehl im hohen Bleischerben (Fig. 39, S. 29), darauf 50—100 Proc. Borax, darüber 2—3 Centner (10—15 g) Kornblei, Kochsalzdecke, $1^1/_2$—2stündige Schmelzhitze im Muffelofen.

Anwendbarkeit.

3. Combinirte Blei- und Silberprobe. Kommt in Anwendung für oxydische Bleiproducte (Glätte, Abstrich, Abzug) und Bleiglanze mit wenigstens 30—40 Proc. Blei und nicht über 12 Pfundtheile Silber im Centner (0.12 Proc.), Verschmelzen solchen Bleiglanzes nach der Potaschenprobe (S. 42) auf einen Bleikönig, welcher dann abgetrieben wird, weniger gut nach den Proben mit Eisen (S. 39, 41), indem bei denselben Silber in variablen Mengen vom Schwefeleisen in der Schlacke zurückgehalten wird.

Glätte: 4 Centner Glätte, 3 Centner Potasche und Mehl und 5—6 Proc. Kohlenstaub unter einer Kochsalzdecke in der Bleitute (Fig. 42, S. 30) im Muffelofen geschmolzen, nöthigenfalls Concentriren (S. 65) mehrerer Könige durch Verschlacken (S. 63) und Abtreiben. — Abstrich und Abzug, ebenso, nur wenn sehr unrein, müssen die Bleikönige vor dem Abtreiben mit der 4—8fachen Kornbleimenge angesotten werden (S. 65).

Theorie.

B) Abtreiben des Werkbleies (Abtreib-, oder Kapellenprobe, Kupellirung). Oxydirendes Schmelzen der nach A No. 1 bis 3 (S. 63—67) erhaltenen Bleikönige, wobei sich zunächst Blei oxydirt, das Bleioxyd theils Sauerstoff an die fremden Metalle abgiebt, theils sich mit deren Oxyden verbindet und sich damit in die Kapelle zieht, wenn sie nicht zu strengflüssig sind, wie Eisen-, Zinnoxyd u. a.

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 26.

Viel Antimon und Zink im Bleie machen die Kapelle rissig; Kupfer färbt dieselbe grün und aus der Intensität der Färbung lässt sich der Kupfergehalt in gewissen niedrigen Grenzen quantitativ ermitteln.

Verfahren. Einstellen der ausgewischten oder ausgeblasenen, anhaltend und stark ausgeglühten (abgeäthmeten) Kapellen (Fig. 44, S. 30) z. B. von etwa 38 mm oberem ganzen und 25—26 mm lichtem Durchmesser bei 20 mm ganzer Höhe und 12 mm Vertiefung (auch kleinere oder grössere) ins vordere Drittel der stark glühenden Muffel[1]) (S. 21) in zwei Reihen, jede zu 6 Stück, Aufsetzen der Bleikönige mit der vorn gebogenen Backenkluft (Fig. 46b, S. 34) zunächst in die vordere, dann in die hintere Reihe, rasches Einschmelzen des Bleies bei geschlossener Muffel und starker Hitze, wobei sich das Blei zunächst mit einer matten, dunkeln Haut überzieht, nach deren Verschwinden und dem Hervortreten des Bleies mit heller dampfender Oberfläche (das Antreiben) die Muffelmündung bis auf eine in dieselbe gelegte niedrige Kohle geöffnet wird, damit die Oxydation des Bleies stattfinden kann; zur Verminderung der Silberverluste Erniedrigung der Temperatur durch unterbrochenes Schüren, Einsetzen kalter Ansiedescherben in mehreren Reihen über einander hinter die Kapellen und bei reicherem Werkblei Hinundherführen des Kühleisens (Fig. 48, S. 34) nahe über den Kapellen bei öfterem Abkühlen des ersteren in Wasser; richtige Temperatur, wenn der aufsteigende Bleirauch wirbelt (nicht über den Proben langsam hinschleicht und nicht gerade aufsteigt), die Kapellen dunkelbraun glühen, sich an ihrem Innenrande Schüppchen von krystallisirter Glätte (Federglätte) zeigen und ein nicht zu breiter heller Glätterand auf dem Bleie entstanden ist. (Bei zu niedriger Temperatur schleicht der Rauch langsam über den Proben hin, die Kapellen werden zu dunkel und es entsteht ein breiter dunkler Glätterand, wo dann die Gefahr des Erstarrens (Erfrierens) der Proben eintritt; erfrorne Proben veranlassen bei der zum Wiederantreiben erforderlichen hohen Temperatur — wohl bei Bleizusatz — viel Silberverlust; bei zu hoher Temperatur steigt der Bleirauch gerade auf, die Kapellen glühen zu hell, es zeigt sich weder Federglätte noch ein Glätterand und der Silberverlust steigt.) Bei richtiger Temperatur Schwimmen von kleinen Glätteperlen, wie Fettaugen, auf der Oberfläche des Bleies, welches in Folge von Abkühlungsverhältnissen eine Bewegung von unten nach oben (das Treiben) bei convexer Oberfläche zeigt, von welcher die Glätteperlen sich nach dem Rande ziehen und hier von der Kapelle eingesogen werden; Grösserwerden der Perlen auf dem abnehmenden Bleie gegen das Ende, dann Wegnehmen der Scherben hinter den Kapellen, Unterlassen des Kühlens mit dem Kühleisen, stärkeres Feuern, wo dann am Ende in Folge verschieden dicker Glättehäutchen auf dem Silber, in denen sich das Licht in Farben zerlegt, das Silber in Regenbogenfarben spielt (das Blicken), welche allmählich verschwinden, worauf das Korn starr wird. (Bei zu niedriger Temperatur blickt dasselbe in Glätte, ist dann oberflächlich matt und gelb und hat unterwärts einen Bleisack, während es sonst oben und unten rein silberweiss und stark glänzend ist.)

1) Hempel's Gaswindofen mit Oxydationsvorrichtung in Fresen. Ztschr. 16, 454; 18, 404.

Abkühlenlassen der Kapellen durch Vorziehen in der Muffel bei grösseren Körnern, welche sonst spratzen, Herausnehmen der Kapellen auf ein Eisenblech, Ausstechen der meist 99.7—99.8 reines Silber enthaltenden Körner mittelst einer federnden Zange (Kornzange, S. 35) und Abbürsten mit der Kornbürste (S. 35), wo dann tadellose, hinreichend heiss abgeblickte Körner — kleinere rund, grössere halbkugelförmig — oberflächlich silberglänzend, unten mattsilberweiss ohne Bleisack und ohne Spratz sind; Einlegen der Körner in ein Bleiblech mit kleinen Löchern (S. 34) der Reihe nach, Zulegen des Silberkorns aus dem abgetriebenen Zusatzkornbleie zu den Gewichten, wenn das Kornblei nicht silberfrei war, und Auswägen gewöhnlich bis auf 0.5 Pfundtheile (= 0.1875 und 0.25 mg, je nachdem der Probircentner 3.75 oder 5 g), z. B. bei folgenden zulässigen Ausgleichsdifferenzen (Přibram):

Silbergehalt						Differenzen	
0—0.15	Proc.	Ag	.	.		0.01	Proc.
0.15—0.30	„	„	.	.		0.02	„
0.30—0.60	„	„	.	.		0.03	„
0.60—1.20	„	„	.	.		0.04	„
1.20—2.40	„	„	.	.		0.05	„
2.40—4.80	„	„	.	.		0.07	„
4.80—9.60	„	„	.	.		0.10	„
Darüber	.	.	.	.	.	0.14	„

In Freiberg und auf den Oberharzer Hütten giebt man den Gehalt an bei

1—25	Pfundtheilen	im	Centner	von	0.5	zu	0.5	Pfundtheilen
25.5—200	„	„	„	„	1	„	1	„
200.5 u. darüber	„	„	„	„	2	„	2	„

Silberverluste entstehen weniger beim Ansieden (daher das möglichst lange Fortsetzen desselben zur Erzielung kleinerer, kürzere Zeit treibender Bleikönige), als beim Abtreiben durch Verflüchtigung von Silber und Einziehen von durch das Bleioxyd oxydirtem Silberoxyde mit demselben in die Kapelle (Kapellenzug), und zwar nimmt der Verlust zu mit der Höhe der Temperatur, der Grösse des Königs und somit der Zeitdauer des Abtreibens, sowie mit der Porosität der Kapellen; der Verlust ist bei kleineren Körnern (ärmeren Erzen) procental bedeutender (2—4 Proc.) als bei grösseren (1—$^3/_4$ Proc.), ersteren Falls aber durch die Wage meist nicht zu ermitteln. In Gasmuffelöfen (Fig. 29, S. 23), welche keine Zuglöcher in der Muffel haben, findet der geringste Silberverlust statt, der grösste beim hier und da üblichen Abtreiben im Fuchse eines Windofens (S. 24). Bei einem Tellurgehalte breitet sich das Korn nach dem Blicken im Erstarrungsmomente aus und es spritzen feine Kügelchen fort. Silberverluste.

II. Nasse Proben.

Balling's maassanalytische Probe. [1]) Schmelzen von 2—5 g Bleiglanz mit dem 3—4fachem Gewichte eines Gemenges aus gleichen Verfahren.

1) Fresen. Ztschr. 13, 171. Oest. Ztschr. 1879, No. 27.

Theilen Salpeter und Soda im Porzellantiegel, Erkaltenlassen, Aufweichen der Schmelze, Erwärmen in einer Porzellanschale, Filtriren, Zersetzung des Rückstandes in der Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen der Masse mit mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, Erwärmen, Filtriren, Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyde oder Eisenalaun zum abgekühlten Filtrate und Titriren mit Zehntel-Rhodan-Ammoniumlösung, erhalten durch Lösen von 0.7—0.75 g Salz im 1 l Wasser und Stellen auf eine Silberlösung von bekanntem Gehalte derart, dass 1 ccm der Rhodansalzlösung genau 1 ccm Silberlösung entspricht, letztere erhalten durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l. Kupfer in geringer Menge ist unschädlich, Blei günstig, indem der nach Zusatz von Eisensulfat entstehende weisse Niederschlag von Bleisulfat durch die lichtbräunliche Färbung das Reactionsende schärfer macht. Ein grösserer Eisengehalt giebt eine bräunlich gefärbte Lösung, welche eine scharfe Erkennung des Reactionsendes nicht zulässt. Grössere Mengen Kupfer sind vorher zu beseitigen und Kobalt und Nickel lassen bei Uebung die Endreaction leicht an der gelbbräunlichen Färbung erkennen. Die Probe erfordert etwa 3 Stunden Zeit und empfiehlt sich besonders, wenn man keinen Muffelofen besitzt oder nur eine Probe machen will, für welche sich das Heizen eines Ofens nicht lohnt. Die auf der Hütte zu Přibram für einen Silbergehalt von 0.30—0.60 Proc. tolerirte Ausgleichsdifferenz beträgt 0.03 Proc. und es bewegen sich die durch obige Probe erhaltenen Differenzen innerhalb engerer Grenzen, als dieselben für die trocknen Proben gestattet sind. Die Probe giebt für alle Silbergehalte gleich gute Resultate, wenn der Bleiglanz rein und wenig eisenhaltig ist.

Modificationen.

32. Proben für Legirungen. (K. Pr. 266.) Dieselben werden gewöhnlich nur für kupferhaltiges Silber (z. B. Münzen) auf nassem Wege ausgeführt, sonst auf trocknem Wege meist durch directes Abtreiben ohne Ansieden mit Bleizusatz, wenn die Probe nicht schon selbst Blei genug enthält (z. B. Werkblei, Frischblei).

A) Trockne Proben.

Verfahren.

1. Werkblei.[1]) Directes Abtreiben von 2—4 Centnern (10 bis 20 g) je nach dem Silbergehalte, wenn unrein (Krätzwerke, zinkisches Reichblei) vorheriges Ansieden; armes Blei: Verschlacken auf dem Ansiedescherben in Mengen von 8—20 Centnern (40—100 g) ein- oder mehrfach (z. B. bei Pattinson'schem sehr silberarmen Kornblei (S. 38) 10 Proben à 10 Centner), Concentriren der Könige durch Verschlacken (S. 65) zu einem und Abtreiben desselben (S. 67). Werkbleikapellen: äusserer Durchmesser oben 49, unten 39, lichte Weite 37, ganze Höhe 23, Vertiefung 17 mm bei 10—20 g Einsatz.

Verfahren.

2. Silberamalgam. Allmähliches Erhitzen von 1 Centner (5 g) in einem Uhrglase abgewogenen Probirgutes auf der Kapelle während $1^1/_2$ Stunden in der nur schwach erhitzten Muffel, dann nach dem Verrauchen des Quecksilbers Zusatz der 6—7fachen Menge Blei und Abtreiben (S. 67).

1) Abtreiben mit Sauerstoff in B. u. h. Ztg. 1868, S. 351.

3. Silberarmes Kupfer (Schwarzkupfer, Gaarkupfer). Ansieden von $^1/_2$ Centner (2.5 g) mit der 18—20fachen Menge Blei und Abtreiben, wobei sich die Kapelle dunkelgrün färbt; auch wohl directes Abtreiben reiner oder bleiischer Kupfer mit der 16—18fachen Menge Blei in einem Stücke. Verfahren.

4. Kupferhaltiges Silber oder hochhaltiges Silber (Münzen, Blicksilber, Brandsilber u. s. w.).[1] Directes Abtreiben (Münzprobe, Feinprobe) mit einer dem Kupfergehalte entsprechenden Menge silberfreien Bleies (Bleischweren als Stängelchen oder kugel- oder halbkugelförmige Stücke, nicht Kornblei) in kleineren und feineren Kapellen (Münzkapellen, aus Knochenmehl allein, wie die französischen, oder aus solchem mit ausgelaugter Holzasche, die poröser sind) in einem kleinen Muffelofen (Münz- oder Feinprobenofen, Fig. 28, S. 23) zur besseren Hitzeregulirung, am besten im Gasofen (Fig. 29, S. 23), wobei zunächst die ungefähre Ermittlung des Silbergehaltes, wenn solche nicht wie bei Münzen[2] bekannt, durch eine Vorprobe (Abtreiben mit der 16fachen Menge Blei oder eine Strichprobe[3]) mittelst Probirsteins und Streichnadeln) behufs Normirung der erfahrungsmässig zur Erzielung der geringsten Silberverluste zu nehmenden Bleimenge (S. 63) zu geschehen hat, und zwar nach folgender Tabelle: Wesen der Proben.

Gehalt der Legirung.			Vielfaches Blei.
Tausendtheile	Loth	Grän	(Bleischweren)
1000—950	15	9	4
950—900	14	9	6
900—850	13	9	8
800—750	12		12
750—650	11		14
600—0	10—0		16—17.

Genaues Abwägen von 0.5 g ausgeplatteter und zerschnitzelter oder granulirter Legirung doppelt (gewöhnlich bei Barren Ober- und Unterprobe, genommen von 2.5 g schweren Aushieben oben und unten an entgegengesetzten Enden), Einwickeln in Skarnitzel von feinem Briefpapiere, Auflegen derselben auf ein kleines Buckelblech, Abwägen des von einer Stange genommenen Bleies in einem Stücke (wenn nicht zu Kugeln gegossene Bleischweren vorhanden), Aufsetzen des Bleies in zwei in der Mitte des scharf geheizten Muffelofens (Fig. 28, S. 23) stehende, stark abgeäthmete (besonders renommirte Pariser) Münzkapellen (z. B. äusserer Durchmesser oben 26, unten 22, lichte Weite 21, ganze Höhe 14, Vertiefung 8 mm), Antreibenlassen (S. 68) bei mit einer Kohle geschlossenen Muffelmündung, Aufsetzen der Skarnitzel, Wiederschliessen der Muffel und Antreibenlassen, Oeffnen der Muffel bei in dieselbe eingelegter niedriger Kohle oder einem Verfahren.

1) Probe über der Lampe in Fresen. Ztschr. 1879, S. 82. 2) Münzen: Deutsche Reichsmark, deutsche Thaler, öster. und süddeutsche Gulden 900 Tausendtheile Ag; engl. Silbergeld 925 Tausendtheile; französ. kleine Silbermünzen 835 Tausendtheile; 5, 2, 1, $^1/_2$, $^1/_4$ Franken 900 Tausendtheile; deutsche Nickelmünzen 75 Cu und 25 Ni; deutsche Kupfermünzen 96 Cu, 3 Sn, 1 Zn; französ. Scheidemünze (5 cent.): 95.21 Cu, 3.18 Sn, 0.44 Zn, 0.25 Ni, 0.58 Pb, 0.06 Ag; schweizer Münze (5 cent.): Cu 58.920, Zn 23.700, Ni 11.561, Ag 5.146, Pb 0.326, Co 0.286. 3) Dingl. 123, 366. Ann. de Chem. et Phys. 1875. Bair. Ind-. u. Gew.-Bl. 1869, S. 130. Kick, techn. Bl. 1873, S. 35. Fresen. Ztschr. 1878, S. 142.

niedrigen Eisenstückchen, Vorziehen der Kapellen mittelst eines Hakens nach der Muffelmündung zu, Erniedrigung der Temperatur durch theilweises Schliessen der Luftzüge zum Brennmateriale (auch wohl Kühlen mit einem kleinen Kühleisen (Fig. 48, S. 34), bis ein mässiger Glätterand und auch Federglätte erscheint, allmähliches Zurückschieben der Proben und Steigerung der Temperatur (Oeffnen der Luftzüge, event. unterlassenes Kühlen), so dass die Probe hinreichend heiss bei verschwundenem Glätterande, aber bleibender Federglätte blickt (S. 68), Vorziehen der Kapellen in die Muffelmündung, allmähliches Abkühlen zur Verhütung des Spratzens, Herausnehmen, Ausstechen der Körner mittelst der Kornzange und Abbürsten, wo dann bei gut gerathenen Proben die Körner oberflächlich glatt, silberglänzend und unten matt silberweiss, zu kalt abgeblickte oberflächlich matt, bläulich und unterwärts mit einem gelblichen oder grünlichen Ueberzuge von Bleioxyd versehen sind, bei zu hoher Temperatur getrieben an einigen Stellen matt, an anderen stark glänzend, oberflächlich eingefallen, leicht spratzend, an der Kapelle stärker haftend und unterwärts löcherig ohne Federglätte; Auswägen der Körner bis auf einzelne Tausendtheile (Millièmes) und Angabe bei Ober- und Unterprobe entweder des Durchschnittsgehaltes oder des niedrigsten Gehaltes; Zurechnung des Kapellenzuges.

Barren mit über 980 Tausendstel Silber zeigen bei guter Arbeit keine Differenz, bis zu 725 Tausendstel herab $^1/_2$—3 Tausendstel, von 720—710 Tausendstel wieder keine oder sehr geringe Differenz (bei diesem Gehalte scheinen chemische Verbindungen zu entstehen), dagegen bei 400 – 200 Tausendstel die grössten Differenzen. Bei schlecht eingeschmolzenen Barren oder Königen können sehr bedeutende Differenzen vorkommen. Das Silberkorn enthält etwa 2 Tausendstel Blei.

Kapellenzugtabelle.

Von der französischen Münz- und Medaillen-Commission ermittelte Correctionstabelle wegen des Kapellenzuges:

Wahrer Gehalt	Zuzurechnender Verlust	Wahrer Gehalt	Zuzurechnender Verlust
	Tausendstel		Tausendstel
1000	1.03	500	4.68
975	1.76	475	4.50
950	2.50	450	4.31
925	3.25	425	4.13
900	4.00	400	3.95
875	4.07	375	3.61
850	4.15	350	3.27
825	4.22	325	2.94
800	4.30	300	2.60
775	4.41	275	2.58
750	4.52	250	2.56
725	4.64	225	2.55
700	4.75	200	2.53
675	4.73	175	2.12
650	4.71	150	1.70
625	4.70	125	1.29
600	4.68	100	0.88
575	4.68	75	0.66
550	4.68	50	0.44
525	4.68	25	0.22

Etwas abweichend von diesen Angaben fand man in Freiberg bei Brandsilber den Verlust zu 0.0015—0.002 und in den mittleren Gehalten höher als in der Tabelle, z. B. bei 750 Tausendstel und 16 Bleischweren zu 5.55 Tausendstel, bei 11 Bleischweren nach der Tabelle 4.52 Tausendstel; Feinsilber nach Plattner

mit dem 5fachen Blei oft bis 0.009, Brandsilber mit 937 Tausendstel und 5fachem Blei 0.0042—0.0059, Raffinatsilber mit 687—750 Tausendstel und 14fachem Blei 0.0073—0.0083 Verlust.

B) Nasse Proben. K. Pr. 277.

Anwendung.

Dieselben kommen für Brandsilber, Blicksilber und Münzlegirungen von Silber und Kupfer in Anwendung, gestatten der trocknen Feinprobe gegenüber die Bestimmung des Silbergehaltes bis auf 0.5, ja selbst auf 0.1 Tausendstel genau und sind seltener gewichtsanalytische, als maassanalytische Proben:

1. Maassanalytische Proben.

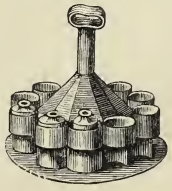
Theorie.

a) Gay-Lussac's Chlornatriummethode[1]) beruht auf der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch titrirte Chlornatriumlösung. Es bedarf dafür einer Normalkochsalzlösung (herzustellen nach K. Pr., S. 280), von welcher 100 ccm (= 1000 ccm Zehntkochsalzlösung) 1 g chemisch reines Silber ausfällen; einer Zehntkochsalzlösung, 10mal schwächer als erstere, so dass 1 ccm davon 1 mg Silber fällt; einer Zehntsilberlösung, einer Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 1 mg Silber in 1 ccm.

Probeflüssigkeit.

Herstellung der Probeflüssigkeit. Bestimmung des ungefähren Silbergehaltes der Legirungen durch eine Vorprobe, gewöhnlich die Feinprobe (S. 71), Zurechnung zu dem Proberesultate von 4—6 Tausendtheilen, welche diese Probe zu wenig angiebt (man nimmt gern den gefundenen Silbergehalt um einige Tausendstel grösser an und gründet darauf die Berechnung der Probemenge, um des bessern Absetzens des Chlorsilbers wegen demnächst beim Titriren lieber mehrere Tausendstel Zehntkochsalzlösung, als Zehntsilberlösung zufügen zu müssen), Berechnung der zu nehmenden Legirungsmenge, in welcher 1 g Silber enthalten ist (z. B. bei 897 Tausendstel Gehalt nach der Vorprobe zu nehmen 1.115 g mit 1.000 g Silber, 1000 : 897 = x : 1000). Auflösen derselben in Schnitzel- oder Granalienform in einem numerirten Stöpselglase von 10—15 cm Höhe und 5—5½ cm Weite in 6—7 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1.26 spec. Gew. im Wasser- oder Sandbade, bei mehreren Proben wohl Eintauchen eines Trägers mit den Flaschen (Fig. 54) in heisses Wasser, (ein schwarzer Rückstand kann Gold oder Schwefelsilber sein, letzteren Falls Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure und Erwärmen, oder Anwendung von Schwefelsäure), Austreiben der salpetrigen Säure durch einen Blasebalg mit vorn gekrümmter Düse und Behandeln des Flascheninhalts mit der Normalflüssigkeit, nachdem man an dem Tage, wo die Proben angestellt werden, stets den Titer der Normallösung mit 1 g reinem Silber + 1—2 ccm zugesetzter Zehntsilberlösung (um aus oben angegebenem Grunde Zehntkochsalzlösung zum Fertigtitriren zu gebrauchen) bestimmt, um dem Einflusse der Temperatur auf das Volum der Normalkochsalz-

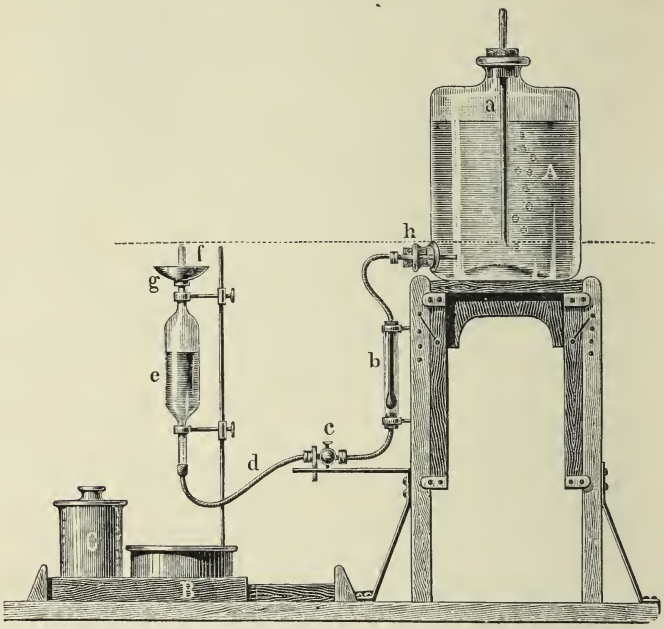
Fig. 54.



1) Gay-Lussac, vollst. Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, Braunschweig 1833. Mulder, Silberprobirmethode, Leipzig 1859. Muspratt's Chem., Bd. 6, S. 477. Bolley, Handb. d. techn. chem. Untersuch., 5. Aufl., S. 52, 332. Dingl. 191, 172.

lösung Rechnung zu tragen. Alsdann Austitriren der Probelösung durch Einstellen der Glasflasche im Sire'schen Apparate [1]) in die Blechhülse *C* (Fig. 55) auf dem Schlitten *B*; Oeffnen des Glashahnes *c* (der auch ein Quetschhahn sein kann auf einem Gummischlauche), worauf unter Luftzutritt durch *a* Normalkochsalzlösung aus dem Gefässe *A* durch *h*,

Fig. 55.



die Thermometerröhre *b* und den Gummischlauch *d* in die Bürette *e* tritt, in derselben aufsteigt und aus der Spitze *f* nur wenig in die Schale *g* gelangt; hierauf Absperren des Hahnes *c* (es kann auch *h* mit *e* unmittelbar durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch verbunden sein), wo dann die gefüllte Pipette *e* gerade 100 ccm Flüssigkeit enthält. Jetzt Auflegen der Zeigefingerspitze der linken Hand auf die Pipettenmündung *f*, Abstreifen des Kautschukrohres *d* vom untern Ende der Pipette *e*, Vorschieben des Schlittens *B* mit der die Silberlösung enthaltenden Hülse *C* unter die Ausflussöffnung der Pipette, Entfernung des Zeigefingers von *f*, Abfliessenlassen der 100 ccm Kochsalzlösung in die Flasche, ohne dass die Pipette an dem Flaschenhalse anliegt, Zurückschieben des Schlittens, Zustöpseln des Glases, Klarschütteln seines Inhaltes, am besten bei Lichtabschluss in einer Blechhülle, bei viel Proben wohl mittelst der Schüttelapparate von Gay-Lussac oder Mulder.

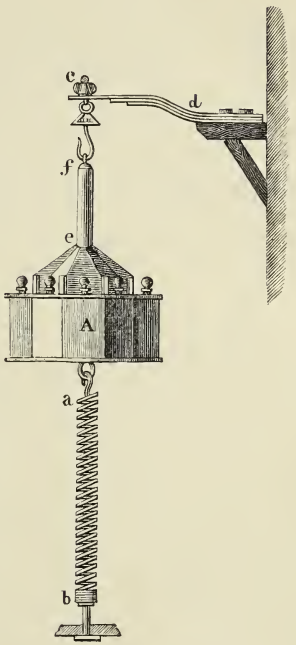
Schüttelapparat.

Gay-Lussac's Apparat (Fig. 56). *A* Träger mit cylindrischen Fächern zur Aufnahme der mit gut eingeschmirgeltem Stöpsel versehenen Gläser, an dem

3) B. u. h. Ztg. 1873, S. 189.

Stiele *e f* an der Stahlfeder *c d* aufgehängt und mittelst Spiralfeder *a b* am Boden befestigt; Schütteln des Apparates an dem Stiele *e f*.

Fig. 56.



Zusatz von 1 ccm Zehntkochsalzlösung zur völlig klaren Flüssigkeit über dem Chlorsilberniederschlage mittelst einer in einer Flasche (Fig. 57) enthaltenen Pipette mit Marke, wobei die Pipettenspitze an den Stöpselhals angelegt wird (in der Berliner Münze 0.5 ccm Zusatz und Schätzen der Trübung auf 0.1 ccm); bei eintretender Trübung wieder Klarschütteln und Wiederholung des Zusatzes von 1 ccm Zehntkochsalzlösung u. s. w., bis der letzte ccm keine Trübung mehr hervorbringt; man rechnet denselben dann nicht mehr und den vorhergehenden halb. (Aus angegebenem Grunde, S. 73, ist es zweckmässiger, zum Fertigtitriren Zehntkochsalzlösung als Zehntsilberlösung zu verwenden.)

Beispiel.

Berechnung: Silbergehalt der Legirung nach der Vorprobe 897 Tausendstel, also abzuwägen 1115 Tausendstel mit 1.000 g Silber; Zehntkochsalzlösung 1000 ccm = 1 g Silber; Verbrauch zum Fertigtitriren der Probelösung z. B. 1002.5 ccm Zehntkochsalzlösung, also 1000 Legirung enthalten 899.1 Theile Silber.

Einfluss fremder Metalle.

Bei Anwesenheit von Quecksilber[1]) Zusatz von essigsaurem Natron (0.5 g auf 5 Tausendstel Quecksilber), um dasselbe durch Kochsalz unfällbar zu machen, oder vorherige Verflüchtigung des Quecksilbers durch Erhitzen in einem kleinen Graphittiegel unter der Muffel; bei Wismuth Zusatz von etwas Weinsäure; bei Zinn Lösen in Schwefelsäure statt in Salpetersäure. — Nach Thorpe lösen sich in 100,000 Theilen Salpetersäure nur 2 Theile frisch gefälltes und 0.8 Theile vom Lichte geschwärztes Chlorsilber.

Fig. 57.

Herstellung der Normallösungen.

Herstellung der Normalflüssigkeiten. Herstellung einer völlig gesättigten Kochsalzlösung, von welcher, wenn das Kochsalz rein war, 170 ccm 54.15 g Kochsalz enthalten; Verdünnen der 170 ccm auf 10 l, wo dann 100 ccm der Lösung 0.5415 g Kochsalz entsprechen, welche 1 g reines Silber ausfällen. Da das Kochsalz nicht chemisch rein, so nähert sich der Gehalt dieser Lösung doch dem richtigen. Bestimmung des wahren Gehaltes durch Eingiesen von 100 ccm der Kochsalzlösung in eine Auflösung von 1 g chemisch reinem Silber und Klarschütteln, dann Bestimmung mittelst zehnfach verdünnter Salz- oder Zehntsilberlösung genau der Anzahl von Tausendsteln Kochsalz oder Silber, welche frei bleiben, und Berechnung danach der Mengen Wasser oder Kochsalz, welche zugesetzt werden müssen, um den richtigen Gehalt zu erfahren. Nach dem Zusatze wird eine

1) B. u. h. Ztg. 1870, S. 303.

neue Probe mit der Hauptlösung und der davon hergestellten Zehntlösung gemacht, bis die Flüssigkeit von dem Normalgehalte nicht merklich abweicht. Herstellung der Zehntsalzlösung durch Eingiessen von 100 ccm Hauptsalzlösung in eine Literflasche und Füllen bis zum Literstrich; der Zehntsilberlösung durch Auflösen von 1 g Feinsilber in 5—6 g Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser bis zu 1 l.

Theorie. b) Volhard's Rhodanprobe.[1]) Ausfällen der mit etwas Eisenoxydsulfat versetzten kalten, von salpetriger Säure, Quecksilber und Palladium freien Silberlösung mit titrirtem Rhodankalium bis zur Entstehung einer bleibenden rothen Eisenfärbung, wo dann das Silber ausgefällt ist. Die Probe hat die Genauigkeit der Gay-Lussac'schen Probe bei grösserer Einfachheit und schnellerer Ausführbarkeit und gestattet die gleichzeitige Bestimmung eines Goldgehaltes in derselben Probe.

Titrirflüssigkeit. Herstellung der titrirten Rhodankaliumlösung durch Lösen von 10 g chemisch reinem Silber in chlorfreier Salpetersäure, Verdünnen auf 1 l, Entnehmen von 50 ccm der Lösung in ein Becherglas, Verdünnen mit der 3—4fachen Menge Wasser, Zusatz von 5 ccm reiner Lösung von Eisenoxydsulfat (1 Salz in 10 Wasser), Zufliessenlassen von Rhodankaliumlösung unter stetem Umrühren aus einer bis zum Nullpunkt gefüllten, in $^1/_{10}$ getheilten 50 ccm-Bürette, bis die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt; Titer der Lösung zweckmässig bei Verbrauch von 50 ccm davon, widrigenfalls sie mit einer zu berechnenden Wassermenge zu verdünnen ist, worauf man durch noch 2—3maligen Versuch den Titer genau stellt. — Auflösen von 10 g z. B. güldischem Blicksilber in einem schlankhalsigen Kolben von 200—250 ccm Inhalt in 50 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. auf dem Sandbade, Verdünnen mit destillirtem Wasser, Absetzenlassen etwaigen Goldes, klares Abgiessen der Silberlösung in eine Literflasche, Digeriren des Rückstandes noch einige Mal mit wenig Salpetersäure, Decantiren mit destillirtem Wasser, bis der Literkolben fast bis zur Marke voll und im Waschwasser kein Silber mehr nachzuweisen ist; Füllen des Kolbens bis zum Rande mit Wasser, Umkippen in einen Porzellantiegel zum Herausschaffen des Goldes in denselben und weitere Behandlung des bis auf 0.0002 g auszuwägenden Goldes nach der später anzugebenden Goldprobe. Verdünnen der Silberlösung auf 1 l, Entnehmen von 50 ccm in ein Becherglas und Titriren mit der Rhodankaliumlösung, wie oben, nach Zusatz von Eisenoxydsulfatlösung.

Probeflüssigkeit.

Titriren.

Einfluss fremder Substanzen. Kobalt und Nickel bringen eigenthümliche, jedoch leicht von der Silberreaction zu unterscheidende Färbungen hervor; bei Kupfergehalten über 80 Proc. tritt die röthliche Färbung undeutlich ein und haben für diesen Fall Volhard und Fresenius[2]) eine Modification der Probe angegeben, oder man setzt reines Silber zu; Quecksilber wird vorher weggeraucht und salpetrige Säure durch Kochen vollständig entfernt, indem sie schon in der Kälte Rhodanwasserstoffsäure zersetzt, wie Salpetersäure in der Wärme. Ein geringer Chlorgehalt der Rhodanlösung ist nicht hinderlich, wohl aber ein grösserer.

Ostindisches Verfahren. 2. Gewichtsanalytische Probe. Wegen Verdunstung der

1) Volhard, die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium u. s. w. Leipzig, Winter 1878. Dingl. 214, 399. B. u. h. Ztg. 1875, S. 83; 1876, S. 405 (Lindemann). Fresen. Ztschr. 13, 171; 1878, S. 482. 2) Fresen. Ztschr. 13, 175.

Kochsalzlösung in einem heissen Klima wendet man in ostindischen Münzen [1]) folgendes Verfahren an: man löst 1 Probirpfund = 18.825 Grains = 1.22 g Legirung in Salpetersäure, fällt das Silber durch Salzsäure, wäscht das Chlorsilber sorgfältig aus, stülpt den mit Wasser gefüllten Kolben in einen glatten Reinigungstiegel um, zieht den Kolben weg, decantirt den grössten Theil des Wassers, trocknet anfangs im Wasserbade, dann bei 150—170° C. im Luftbade und wägt das Chlorsilber in warmem Zustande.

C) Hydrostatische Probe. Anwendbarkeit.

Nach Karmarsch [2]) lässt sich in Silbermünzen der Silbergehalt ermitteln nach der Formel

$$n = \frac{L - 8.833}{0.0016474}$$

aus dem specifischen Gewichte L in Tausendtheilen n. Nicht geeignet ist die Probe für gegossene oder nach dem Gusse wenig bearbeitete, sowie auch nicht für hochfeine Legirungen, indem man zu hohe Resultate erhält.

IV. Gold. (K. Pr. 292.)

33. Golderze. Gediegen Gold mit 0.1—40 Proc. Ag als Berg- und Seifengold, ersteren Falls öfters in Quarz (Goldquarz) und in Kiesen (Goldkiese); Schrifterz (Au, Ag) Te_2 mit 24—30 Au und 3—15 Ag; Blättertellur $PbTe_2$ mit PbS und $AuTe_2$ mit 6—9 Au und 50—60.5 Pb; Weisstellur (Au, Ag, Pb) $(Te, Sb)_3$ mit 24.8—29.6 Au, 2.7—14.6 Ag und 2.5—19.5 Pb. Erze.

34. Nichtlegirungen. Zur ungefähren Bestimmung des Goldgehaltes in armen erdigen und kiesigen Erzen dienen zuweilen mechanische Waschproben, zur genaueren Bestimmung meist trockne oder Schmelzproben (Ansiede-, Tuten- oder Tiegelschmelzproben), für sehr arme Erze zuweilen auch nasse Proben (Plattner'sche Probe). Bei der meist sehr ungleichmässigen Vertheilung des Goldes in den Erzen bedarf es einer sehr sorgfältigen Probenahme (S. 3). Probirmethoden.

A) Mechanische Waschprobe (K. Pr. 294) zur Ermittelung des ungefähren Goldgehaltes in goldarmen erdigen und kiesigen Mineralien. Feinreiben und Sieben der Probe, Schlämmen von etwa 20 g mit Wasser auf einem Sichertroge (Fig. 4, S. 7), bis zur Ausscheidung reinen Goldes am oberen Ende desselben, dessen Menge taxirt, gewogen oder, indem man dasselbe in einen schmalen Streifen von etwa 0.36 mm Breite bringt, gemessen (Ungarn und Siebenbürgen), auch wohl mit Quecksilber [3]) vereinigt und das Amalgam in einem kleinen Tiegel geglüht wird (Siebenbürgen, Vereinigte Staaten).

---

1) Dingl. 203, 97, 203. 2) Dingl. 224, 565. 3) B. u. h. Ztg. 1863, S. 271; 1868 S. 127; 1875, S. 311.

Beispiele. Montana: Nehmen von 5 kg Stücken erdiger Golderze vom Haufen, Pulvern, Mischen, Sieben, Wägen des auf dem Siebe gebliebenen groben Goldes und Probiren für sich; Anrühren von 500 g des Siebfeinen mit Wasser und 5 g Quecksilber auf dem Sichertroge (Fig. 4, S. 7), langsames Verwaschen nach 2 Stunden wohl unter Hinzufügen von Natronlauge bei saurer Reaction des Wassers, zuletzt Zusatz von etwas Cyankaliumlösung, vollkommenes Reinigen des Amalgams, Entfernung des Quecksilbers durch gelindes Glühen in einem Tiegel oder in einer Retorte, Abtreiben des Rückstandes mit Blei und Scheiden der Legirung durch die Quart. 6—8fache Probe und Nehmen des Durchschnitts davon. — Australien: Todtrösten (S. 10) von 1 kg kiesiger Golderze, Anrühren mit Wasser in einem Eisenmörser zu einem steifen Brei, Zusatz eines Esslöffels voll Quecksilber, Zusammenreiben, nach einiger Zeit Hinzufügen derselben Quecksilbermenge, Reiben, dann Zusatz von heissem Wasser, Soda und 5—6 Löffel voll Quecksilber, Reiben, Schlämmen in einer emaillirten Schale, Sammeln und Destilliren des Amalgams, wobei 80—90 Proc. der durch die Feuerprobe zu erzielenden Goldmenge erfolgen.

Zweck. B) Trockne oder Schmelzproben. Dieselben bezwecken die Ansammlung des Goldes im Blei (Verbleiung durch die Ansiede- oder Tiegelprobe) und die Abscheidung des Goldes durch Abtreiben des güldischen Werkbleies, worauf bei einem Silbergehalte des Goldkornes noch eine Scheidung auf nassem Wege mittelst Salpetersäure (Quartation) folgen kann. Die Auswahl der Ansiede- oder Tiegelschmelzprobe richtet sich hauptsächlich nach den fremden Beimengungen (Erden oder Kiese) und gilt hier im Allgemeinen das für Silbererze (S. 62) Maassgebende.

1. Verbleiung des Goldes.

Verfahren. a) Ansiedeprobe, für Erze jeder Art. Einwage je nach dem Goldgehalte 0.5—10 g (10 Pfund bis 2 Centner) und Anstellung von so viel Proben bei armem Materiale, dass das demnächst zu scheidende Goldsilberkorn nicht unter 0.05—0.20 g wiegt. Normirung der Kornblei- und Boraxmenge wie bei Silberproben, auch gleiche Ausführung der Proben (S. 63).

Anwendbarkeit. b) Tiegel- oder Tutenprobe. Ohne Weiteres anwendbar für ärmere erdige und oxydische Erze, dagegen für Schwefel, Antimon und Arsen enthaltende erst nach vorheriger Röstung; für goldreiche und kupferreiche Erze weniger, als die Ansiedeprobe geeignet. Wegen Zulässigkeit grösserer Abwagen namentlich bei armen Substanzen einfacher, bequemer und auch wegen der Vertheilung der Verluste auf eine grössere Probemenge genauer als die Ansiedeprobe. Schmelzen mit Kornblei oder Glätte, Reductions- und Flussmitteln in glatten Tiegeln (S. 66) oder in Kupfertuten (Fig. 42, S. 30), wie die entsprechenden Silberproben (S. 66) im gewöhnlichen (S. 24) oder Gaswindofen (S. 26).

Erdige Substanzen. α) Substanzen mit Erden und Oxyden (Goldquarz, Schlacken, Goldkrätzen). Verschmelzen im ungerösteten Zustande.

Beispiele. Krätzen nach S. 67. — Amerikanische Golderze[1]): 50 g Erz, 70 g wasserfreie Soda, 100—120 g Glätte (oder entsprechend Bleiweiss) und 6—8 Theile Kohlenpulver; Mengen von Erz, Glätte und Kohle, dann des Ganzen erst mit Flussmittel, Zusatz von einem Stückchen Eisendraht, wenn etwa Schwefel vorhanden sein sollte; Schmelzen in einem glatten französischen Thontiegel bei $^1/_2$ stündiger intensiver Hitze im Windofen, Ausgiessen und noch mehrmalige Benutzung des Tiegels; beispielsweiser Erfolg an Pfundtheilen Gold in 100 Pfund Goldquarz bei der Ansiede- und Tiegelprobe resp. 12.5 und 12.25, 1.5 und 1.6, 0.14 und 0.14, 0.09 und 0.088 Pfund-

1) B. u. h. Ztg. 1867, S. 85.

theile. — Rheinsand: 500 g gemengt mit 300 g Potasche, 200 g Soda und 50 g Borax, Ueberstreuen von 20 g goldfreiem Kornbleie, dünne Sodaschicht und Kochsalzdecke.

Vererztes Gold.

β) Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsenverbindungen. Rösten (S. 10) grösserer Mengen (0.5—1 kg), so dass Körner von oben (S. 78) angeführten Gewichten erfolgen, auf schmalen thönernen Kästchen von etwa 200 mm Länge, 70—90 mm Breite und 40—50 mm Tiefe unter vorsichtigem Umrühren mit Rührhaken in der Muffel oder auf einem mit Thon, Röthel oder Kreide überzogenen Eisenbleche mit aufgebogenen Rändern über einem Kohlenbecken oder einem Windofen bis zum Aufhören des Rauchens, (wobei nach Winkler, Tscheffkin und Merrick ein Goldverlust stattfindet, den Crookes leugnet), bei Anwesenheit von Kupferkies, Antimon und Arsen zweckmässig unter Anwendung von Kohle und kohlensaurem Ammoniak (S. 11), Beschicken und Schmelzen des Röstgutes in oben bei Silber (S. 66) angegebener Weise.

Beispiele.

Goldarme Kiese: 500 g geröstet mit 500 g goldfreiem Kornbleie, 125 g schwarzem Flusse und 125 g Glas gemengt, Schmelzen in einem hessischen Tiegel während 2 Stunden im Windofen, Concentriren des ausgeplatteten und zerschnittenen Königs in einzelnen Stücken auf Ansiedescherben (Fig. 37, S. 29) und Abtreiben des Königs. — Röstgut von 500 g Roherz mit 125—250 g Kali- oder Natronglas, 125 g schwarzem Flusse (oder 250 g Potasche und 32 g Mehl), dann 500 g silberfreiem Kornbleie und Kochsalzdecke, Alles in einem hessischen Tiegel 2 Stunden im Windofen geschmolzen oder die Beschickung in mehrere Kupfertuten (Fig. 24, S. 30) vertheilt. — Ungarische Hütten: Rösten von 1 Wiener Pfund (560 g) Goldsolutionsmehlen auf einer Thonplatte über Kohlengluth, Beschicken mit 3 Pfund (1680 g) rother Villacher Glätte, 2 Pfund (1120 g) trockner Potasche, $^1/_4$ Pfund (140 g) Colophonium und 1 Loth (14.5 g) Pulver von harter Kohle, Vertheilung der Beschickung in Tuten derart, dass zu unterst ein Probirlöffel voll des Beschickungsgemenges, darauf ein Probirlöffel voll Röstmehl kommt, worauf man mengt, noch einen Löffel voll gemengter Zuschläge hinzugiebt und darauf Kochsalz; Erhitzen von 115—125 solcher Tuten 20—30 Minuten im Windofen oder eine geringere Zahl in der Muffel, theilweises Abtreiben der erfolgenden Bleikönige, Einwickeln der noch nicht abgeblickten Körner in ein Bleiblech und Zusammenabtreiben; das zu erhaltende güldische Silber muss etwa 10 Münzpfund Probirgewicht (S. 32) und das daraus zu scheidende Goldkorn an 0.1 Münzpfund wiegen. Differenz durchschnittlich 0.001 Münzpfund.

Verfahren.

2. Abtreiben des güldischen Bleies. Verfahren wie bei Silber (S. 67), nur gegen das Ende etwas heisseres Treiben, so dass keine Federglätte bleibt; bei armen Geschicken entweder vollständiges Abtreiben der einzelnen Bleikönige oder erst theilweises und dann gemeinschaftliches Abtreiben der erfolgenden in ein Bleibech eingewickelten Körner, Wägen des Goldkorns oder, wenn silberhaltig, Scheiden desselben mittelst Salpetersäure in später (§. 35) bei Goldsilberlegirungen ausführlicher, hier nur kurz anzugebender Weise.

Scheidung.

Ausplatten des Körnchens, Erhitzen in einem sehr enghalsigen Kolben mit Salpetersäure von 1.19 spec. Gew.; a) wenn das Plättchen zerfällt und sich braune Flocken von Gold abscheiden, also genug Silber vorhanden ist, Fertigmachen der Probe, Unterbrechung des Erhitzens, wenn sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, Absetzenlassen des Goldes, vorsichtiges Decantiren, zweimaliges Decantiren mit kochendem destillirten Wasser, Füllen des Kolbens mit kaltem Wasser, Umstülpen desselben in einen Thontiegel oder ein kleines Porzellanschälchen, seitliches Wegziehen des Kolbens, wenn das Gold in den Tiegel ge-

fallen, Abgiessen des Wassers, Trocknen, starkes Glühen des Tiegels und Wägen der zusammengefritteten Goldmasse. b) Wenn das Plättchen nicht zerfällt, dann Abgiessen der Säure, Decantiren mit kaltem Wasser, Umstülpen des mit Wasser gefüllten Kolbens in ein Porzellanschälchen, Trocknen und Einwickeln des Plättchens mit der 3fachen Menge Silber in ein Bleiblech oder mit Kornblei in ein Skarnitzel, Abtreiben und Scheiden des nun hinreichend silberhaltigen Korns mit Salpetersäure, Auswägen des Goldes auf 0.5 Pfundtheile und weniger. Auf dem Oberharze kommt der Goldgehalt nicht mehr in Rechnung, wenn in 10 Probircentnern (50 g) unter 0.5 Pfundtheile = 0.25 mg Gold. Die aus eigentlichen Golderzen erfolgten Metallkörner pflegen reicher an Gold als an Silber zu sein und die 2—2.5fache Menge Silberzusatz zu erfordern, während die Körner aus güldischen Silbererzen, Kiesen, steinigen Hüttenproducten meist unter $^1/_3$—$^1/_4$ Gold enthalten und keines Silberzusatzes bedürfen.

Verfahren. C) Nasse Probe (Plattner's Chlorationsprobe.)[1] Für sehr arme Erze zuweilen in Anwendung zu bringen. Behandlung von 50—200 g erdiger oder oxydischer oder völlig abgerösteter kiesiger Erze in einem am Boden mit Quarzstücken und seitlich desselben mit Tubulus versehenen Glascylinder nach schwachem Anfeuchten mit Chlorgas etwa 1 Stunde, Auslaugen des gebildeten Goldchlorides mit heissem Wasser, Erhitzen der Lösung zum Austreiben freien Chlors, Zusatz von Eisenvitriollösung und etwas Salzsäure, wobei Gold metallisch gefällt wird, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen des Filters, Abtreiben mit 5—10 g Kornblei. Wagner empfiehlt das Aufschliessen der Erze statt mit Chlor mit Brom.[2])

Zusammensetzung. **35. Goldlegirungen.**[3]) Es kommen hauptsächlich in Rücksicht Legirungen aus Gold und Silber, aus Gold, Silber und Kupfer und aus Gold und Kupfer.

Beispiele. Goldamalgam wird in einer Glasretorte destillirt und der Rückstand vorsichtig mit 8 Theilen Kornblei angesotten (S. 65). Goldhaltiges Blei und Wismuth kommen direct zum Abtreiben, bei zu geringen Goldgehalten nach vorherigem Verschlacken auf dem Ansiedescherben (S. 29). Goldhaltiges Eisen, Stahl u. s. w. löst man in Salpetersäure, dampft zur Trockne und siedet die trockne Masse mit 8—10 Theilen Kornblei und etwas Borax an.

Quartation. A) Legirungen von Gold und Silber mit oder ohne Kupfer. (K. Pr. 301.) Die Trennung (Quartation genannt wegen des Verhältnisses von Gold und Silber wie 1:3) geschieht mittelst Salpetersäure, in welcher sich aber Silber nur vollständig löst, wenn man dreimal mit Säure kocht und wenn auf 1 Theil Gold wenigstens $2^1/_2$—3 Theile Silber vorhanden sind, bei welchem Verhältnisse dann auch das Gold in der Gestalt der angewandten Legirung (als Röllchen, Löckchen) cohärent zurückbleibt. Bei weniger Silber bleibt das Gold silberhaltig, bei mehr als 4—6 Silber auf 1 Gold erfolgt das Gold bei zweimaligem Kochen mit Säure unter völliger Lösung des Silbers in braunen Flocken oder staubförmig (Staubgold) und es finden leichter

1) Plattner-Richter's Löthrohrprobirkunst 1865, S. 546. 2) Dingl. 219, 544.
3) v. Studnitz, die gesetzliche Regelung des Feingehaltes von Gold- und Silber-Waaren. Pforzheim 1875.

mechanische Verluste statt. Bei nur einmaligem Kochen mit Säure müssen zur völligen Lösung des Silbers wenigstens 8 Theile Silber vorhanden sein. Zur Normirung des erforderlichen Silberzusatzes bedarf es deshalb einer Vorprobe behufs Ermittlung des ungefähren Goldgehaltes, sowie auch des Kupfergehaltes, um letzterem entsprechend die beim Abtreiben erforderliche Bleimenge zu finden.

1. Als Vorproben bei kupferfreier Legirung dienen: Vorproben.

a) die Farbe der Legirung. Tiefgelbe Farbe erfordert das $2^1/_2$—3fache, hellgelbe das 2fache und weisse Farbe ein gleiches Gewicht Beschickungssilber.

Zur Bestimmung des ungefähren Goldgehaltes des Probekornes nach der Farbe hat man auch wohl Musterkörner von 2—3 mm Dicke, hergestellt aus Goldsilber mit $^{10}/_{10}$, $^{9}/_{10}$, $^{8}/_{10}$, $^{7}/_{10}$, $^{6}/_{10}$ und $^{5}/_{10}$ Gold, in Vertiefungen eines Etuis mit Schieber, die Körner von einem schwarzen, dann von einem weissen Rand umgeben; vor der Vergleichung haucht man das Probekorn an, dessen starker Glanz sonst die Schätzung unsicherer macht. Goldschmidt[1]) hat solche Legirungen in Gestalt von Scheibchen auf Porzellan aufgeklebt, welche aber mit Körnern einen schwierigeren Vergleich zulassen, als die gleichgestalteten Musterkörner. Bei über 56 Proc. Ag lässt sich ein Goldgehalt nicht mehr erkennen; 2 Proc. Ag machen das Gold schon messinggelb, 50 Proc. stark lichtgelb und 56 Proc. weiss.

b) Die Strichprobe (S. 71 und K. Pr. 303) mittelst Nadel, Stein und Salpetersäure, welches Verfahren grössere Uebung verlangt, als das vorige, und auch bei kupferhaltigen Legirungen anwendbar ist.

2. Vorprobe für kupferhaltige Legirungen durch Abtreiben und zwar

a) mit Blei allein. Abwägen von 500 Tausendstel des Goldprobirgewichtes (Einheit 1000 Theile = 0.5 g, also 250 mg Einwage) der zerschnitzelten oder granulirten Legirung in ein Skarnitzel, Aufsetzen der 16—32fachen Menge Blei (4—8 g je nach dem Kupfergehalte) in einem Stücke (als Kugel oder Halbkugel) auf die stark glühende Kapelle im Münzofen und Verfahren wie bei der Feinprobe (S. 71), nur dass man heisser treibt, so dass keine Federglätte zurückbleibt. Aus der Differenz des Gewichtes des erfolgenden Goldsilberkornes und der angewandten Legirung ergiebt sich der Kupfergehalt; ein geübter Probirer schätzt dann nach der Farbe des etwas angehauchten Kornes (S. 81) den Goldgehalt und normirt danach den bei der Hauptprobe zu nehmenden Silberzusatz, sowie aus der Gewichtsdifferenz die zur Entfernung des Kupfers beim Abtreiben erforderliche Bleimenge.

Die Menge des zu nehmenden Bleies richtet sich nach dem etwaigen Kupfergehalte der Legirung, welcher vor der Scheidung (Quartation) zu entfernen ist. Da das Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Golde besitzt, als zum Silber, so bedarf kupfersilberhaltiges Gold einer grösseren Menge Blei beim Abtreiben (im Maximum das 32fache), als Silberkupfer (das 16—20fache), und zwar bei einem Goldgehalte der Gold-Silber-Kupferlegirung (Tabelle I):

In Tausendtheilen Gold.	In der Mark Gold.	Bleimultiplum (Bleischweren).
1000	24 Karat	8
980—920	$23^1/_2$—22	12
920—875	22—21	16
875—750	21—18	20
750—600	18—14	24
600—350	14—8	28
350—0	8—0	32

1) Fresen. Ztschr. 17, 142. B. u. h. Ztg. 1878, S. 208.

Bei sehr zurücktretendem Goldgehalte einer Silberkupferlegirung gilt folgende Tabelle II:

In Tausendtheilen Silber.	In der Mark Silber.	Bleimultiplum.
1000—950	15 Loth 9 Gran	4
950—900	14 „ 9 „	6
900—850	13 „ 9 „	8
850—750	12 „ — „	12
750—650	11 „ — „	14
650—0	10 und weniger	16

b) Mit Blei- und Silberzusatz. Zur Umgehung der grössere Uebung erfordernden Schätzung des Goldgehaltes nach der Farbe des Goldsilberkorns (S. 81): Abtreiben von 500 Tausendthl. (250 mg) Legirung, mit der 3fachen Menge Silber (750 mg) in ein Skarnitzel gethan, und mit der 16—32fachen Menge Blei (4—8 g), wie vorhin (S. 81), Ergebniss des Kupferverlustes aus der Differenz zwischen dem beim Abtreiben erhaltenen Korne und der eingewogenen Legirung plus dem zugesetzten Silber; Ausplatten des Goldsilberkornes, Kochen mit reiner Salpetersäure von 1.19 spec. Gew. in einem gut gekühlten lang- und enghalsigen Kolben von 150—180 mm Höhe, 30—50 mm Weite im Bauche und 6—8 mm am Halsende, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, Decantiren zweimal mit heissem Wasser, Füllen des Kolbens ganz mit Wasser, Darüberhalten eines Thontiegelchen, Umkippen des Kolbens, wobei das Gold als Plättchen oder Pulver in den Tiegel gleitet, seitliches Wegziehen des Kolbens, Trocknen und Glühen des Goldes; das Gewicht desselben plus dem des zugesetzten Silbers, abgezogen vom Gewichte des in die Scheidung genommenen Goldsilberkornes, ergiebt den Silbergehalt der ursprünglichen Legirung, nach welchem dann bei der Hauptprobe der Silberzusatz zu regeln ist, damit das Verh. von 1 Au zu $2^1/_2$ oder 3 Ag entsteht. Bei Münzen, deren Gehalt bekannt, bedarf es einer solchen Vorprobe nicht.

Deutsche [1]), französische und amerikanische Goldmünzen enthalten 900 Au und 100 Cu, österreichische Ducaten 986, preussische Friedrichsdor 902, englische Soverains 916, hannöversche, braunschweigische und dänische Pistolen 896 Tausendthle. Gold. — Reines Gold stellt man dar durch Auflösen von Ducatengold oder von mit Blei abgetriebenem ausgeplatteten Golde in Königswasser (2 Salzsäure und 1 Salpetersäure) in der Kälte, indem man, damit kein Königswasser nach beendigter Lösung überschüssig bleibt, dasselbe allmählich zusetzt, Stehenlassen während mehrerer Tage zum Absetzen des Chlorsilbers, Filtriren, Verdünnen, nöthigenfalls nochmals Filtriren nach mehreren Tagen, starkes Verdünnen des Filtrates, Zusatz von frisch bereiteter Eisenvitriollösung so lange, bis kein Niederschlag von Gold mehr erscheint, Stehenlassen während einiger Zeit an einem warmen Orte, Abhebern der Flüssigkeit, Digeriren des Goldes in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Schmelzen des getrockneten Pulvers mit etwas Borax und Salpeter in einem reinen Thontiegel.

Goldsilberprobe.

I. Röllchenprobe für silberhaltiges Gold. Erfordert nachstehende Manipulationen:

Manipulationen.

a) Vorprobe nach S. 81 zur Ermittlung des Gold- und Kupfergehaltes behufs Normirung des Silber- und Bleizusatzes bei der Hauptprobe.

b) Abwägen der Hauptprobe. Genaues doppeltes Abwägen von 500 Tausendsteln des Probirgewichtes (250 mg) der granulirten

1) Göldner, Farbe der Zwanzig-Mark-Stücke in Dingl. 208, 75.

oder ausgeplatteten und zerschnitzelten Probe auf der 0.1 mg noch angebenden Münzwage (S. 32) unter Umschalen (bei Aushiebproben je 500 Tausendstel oben und unten vom Barren von den entgegengesetzten Seiten weg, S. 4), Einthun der Proben in Skarnitzel.

c) Beschicken. Hinzufügen der erforderlichen in Schnitzeln abgewogenen Silbermenge, zu berechnen oder aus Tabellen zu ersehen nach dem Resultate der Vorprobe, in die Skarnitzel; Abwägen der Bleischweren (1 Bleischwere = 500 Tausendstel = 250 mg) in einem Stücke nach Tabelle I (S. 81), indem man wohl die in letzterer angegebenen 7 Gewichte, die kleineren in Halbkugel-, die grösseren in Kugelform bereit hält.

d) Abtreiben. Aufsetzen des Bleies in die in der Mitte des stark geheizten Münz- oder Feinofens (Fig. 28, S. 23) oder mehr hinten neben einander stehenden, gut abgeäthmeten Feinkapellen (S. 30), Antreibenlassen bei geschlossener Muffel, Aufsetzen der Skarnitzel mit der Legirung und Wiederantreibenlassen bei geschlossener Muffel, Oeffnen derselben und weiteres Verfahren wie bei der Feinprobe (S. 71), nur bei stärkerer Hitze gegen das Ende. Vom Goldverluste beim Abtreiben später.

Wird bei hochhaltigem Feingolde mit über 990 Tausendstel Gehalte zu heiss oder zu kalt getrieben, so fällt das Goldkorn demnächst bis um 1 Tausendstel zu schwer aus, indem wahrscheinlich Blei beim Golde bleibt, welches sich durch Salpetersäure nicht völlig entfernen lässt. Man treibt deshalb wohl zur Controle ganz feines Gold mit der gleichen Menge Blei neben der Hauptprobe ab und zieht das Mehrgewicht des Feingoldes demnächst von dem Goldgehalte der Hauptprobe ab. Wenn zu kalt getrieben wird, reissen die Plättchen beim Ausplatten leicht.

e) Ausplatten (Laminiren, Strecken) des Korns. Abbürsten des mit der Kornzange ausgestochenen Kornes, gleichmässiges sorgfältiges Zusammendrücken des Randes mit der Zange, schwaches Ausplatten des Korns auf polirtem Stahlambose von 6—8 cm Durchmesser mit Hammer, einerseits mit einer polirten runden oder quadratischen Bahn von etwa 4 cm Durchmesser, andererseits mit abgerundeter Schneide versehen, oder zwischen Walzen nach einigem Ausplatten auf dem Ambose unter wiederholtem Ausglühen auf einer Kapelle oder einem Scherben in der Muffel, zu einem ovalen Plättchen von etwa 25 mm Länge, 12 mm Breite und 0.5 mm Dicke, wobei die Platte an den Kanten nicht rissig werden darf, deshalb das öftere Ausglühen und Beklopfen des Randes; nöthigenfalls Numeriren der Plättchen mit Zahlenpunzen und Hammer, nochmaliges Durchglühen und loses spiralförmiges Aufwickeln über einer Spitzzange zwischen den trockenen Fingern oder über einem Glasstabe zu einem Röllchen oder Löckchen.

f) Kochen in Salpetersäure. Erhitzen von einem oder mehreren numerirten Röllchen in einem gutgekühlten langhalsigen Glaskolben von etwa 150—180 mm Länge, im Bauche 40—50 und am Halsende 15—20 mm Weite mit einem abgemessenen, den Bauch des Kolbens reichlich zur Hälfte anfüllenden oder etwas geringeren Quantum (etwa 10 g) von salpetriger Säure, Schwefelsäure und Chlor freier (nöthigenfalls durch einen Zusatz von Silbernitratlösung chlorfreigemachter) Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. (stärkere Säure könnte das Röllchen

wegen zu heftiger Wirkung zerreissen), bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure, wobei einem Stossen der Flüssigkeit wohl durch Einwerfen eines Kohlensplitters oder besser eines völlig verkohlten Pfefferkorns oder Wickenkorns oder einer verkohlten Erbse entgegengewirkt wird. [1])

Abnehmen des Kolbens mit einer Holzklemme vom Feuer, vorsichtiges Abgiessen der Silberlösung in eine Porzellanschale oder einen Porzellantassenkopf, Aufgiessen von vorher zum Kochen erhitzter stärkerer Salpetersäure von 1.3 spec. Gew., Kochen während 10 Minuten, Wiederholung des Abgiessens der Lösung und des 10 Minuten langen Kochens mit neuer, vorher erhitzter starker Salpetersäure, wenn der Goldgehalt über 750 Tausendstel, wo dann nach Kandelhard's Erfahrungen nur ein so geringer Silberrückhalt im Golde bleibt, dass derselbe durch den Goldverlust beim Abtreiben ausgeglichen wird und ein richtiges Resultat erfolgt.

(Vornahme des Erhitzens eines einzigen Kölbchens in einem dreifüssigen Gestelle mit Handhabe über der Lampe oder auf glühenden Kohlen; mehrerer Kolben auf einer runden, auf ein Kohlenbecken gestellten Blechscheibe mit sandgefüllten Vertiefungen an der Peripherie und Ständer in der Mitte mit Zwingen zum Festhalten der Hälse; oder auf einem transportabeln Gestelle mit Gasrohr und Brennern darauf, welche seitliche Flammenstrahlen entlassen, oder auf einem feststehenden Levol'schen Gaserhitzungsapparate (K. Pr. 310). Matthey und Johnson's[2]) neuer Platinapparat gestattet das Kochen vieler Röllchen (10—100 Stück) in kleinen fingerhutähnlichen Platintiegeln, welche in die Säure eingesenkt werden, bei grosser Reinlichkeit, bequemerer Arbeit und Ersparung an Säure. — Tookey [3]) erhitzt in einer Platinröhre.)

Beim Lösen des Silbers in Salpetersäure erzeugt sich salpetrige Säure, welche, so lange noch Silber vorhanden ist, das Gold nicht angreift, wohl aber wenn sich dieselbe nach Entfernung des Silbers entwickelt, etwa durch Einwirkung des Holzkohlensplitters auf die Salpetersäure, wenn ersterer noch Holzmaterie enthält. Man vermeidet deshalb am besten einen solchen Kohlezusatz.

g) Abspülen der Röllchen. Abgiessen der Säure nach dem letzten Kochen, langsames Einfliessenlassen von heissem destillirten Wasser aus der in den Kolbenhals eingesteckten Schnauze eines kupfernen Kessels oder besser einer gläsernen Kanne unter beständigem Drehen des Kolbens, bis der Bauch zu $^2/_3$ mit Wasser angefüllt ist, Abgiessen des Wassers, Wiederholung dieser Operationen noch zweimal, damit Röllchen und Wände von Silbernitrat befreit werden, vollständiges Füllen des Kolbens zum vierten Male mit Wasser, Aufhalten eines innen glatten unglasirten Thontiegelchens, Porzellantiegelchens oder eines Tassenkopfes auf die Kolbenmündung, langsames Umkehren des Kolbens, wobei das Röllchen allmählich herabgleitet, seitliches Abziehen des Kolbens und möglichst vollständiges Abgiessen des mit Salzsäure nicht mehr auf Silber reagirenden Wassers aus dem Tiegel.

h) Trocknen und Glühen der Röllchen. Entweder Austrocknen der bedeckten Tiegel vor der Muffelmündung oder in einer

1) Polyt. Ctrbl. 1857, S. 314. B. u. h. Ztg. 1861, S. 407. 2) B. u. h. Ztg. 1870, S. 325.
3) Dingl. 197, 93. B. u. h. Ztg. 1870, S. 283.

die Tiegel aufnehmenden mit runden Löchern versehenen Blechplatte, deren Füsse auf einer von unten durch glühende Kohlen erhitzten Blechplatte stehen, dann allmähliches Versetzen der matten porösen braunen Röllchen im Muffelofen allmählich in Weissgluth, wobei sie Glanz und Farbe des Goldes annehmen müssen, worauf die Tiegel herausgenommen werden.

i) Auswägen der Röllchen. Erkaltenlassen und rasches Wägen der Röllchen, welche leicht Gase absorbiren, indem man Probe und Gegenprobe auf je eine Waagschale bringt, wenn sie stimmen (bei Ober- und Unterproben von einem Barren können Differenzen vorkommen), beide zusammen bis auf $^2/_{10}$ Tausendstel auswiegt und so den Gehalt in Tausendtheilen erfährt. Von dem Gehalte der Ober- und Unterprobe nimmt man das Mittel (bei Silberfeinproben pflegt man den niedrigsten Gehalt anzugeben, S. 72).

Goldverlust.

Ein Goldverlust findet beim Abtreiben theils durch Verflüchtigung von Gold mit anderen Metallen, theils durch Kapellenzug (S. 72) statt, und soll derselbe nach Kandelhard (S. 84) durch einen Silberrückhalt in den Röllchen ausgeglichen werden, was aber nach Rössler [1]) nicht unter allen Umständen zutrifft, indem Differenzen zwischen dem gefundenen und effectiven Goldgehalte entstehen können durch kühleres oder heisseres Abtreiben und bei verschiedenen Legirungsverhältnissen. (Silberrückhalt in den Röllchen bei $2^1/_2$ Silber auf 1 Gold bei 3maligem Kochen nach Kandelhard's Methode 1 Tausendstel, bei weniger scharfem Kochen 1.5—2.5 Tausendstel, bei einmaligem Kochen bis 5 Tausendstel). Der Goldverlust beim Abtreiben steigt nach Rössler mit der Menge des Bleies (beim Abtreiben von $^1/_4$ g Gold mit 1—2 g Blei Verlust nur Bruchtheile eines Tausendstels, bei 4—8 g Blei über 2 Tausendstel unter Berücksichtigung eines Silberrückhaltes von nahezu 1 Tausendstel), mit abnehmender Grösse des Goldkornes (also auch bei kleineren Einwagen) und mit abnehmender Silbermenge (Verlust nach Rössler von reinem Golde 1—3 Tausendstel beim Abtreiben mit der 4fachen Menge Blei; bei über der $2^1/_2$fachen Menge Silber beginnt der Silberrückhalt zu überwiegen und bei vielfacher Menge erscheint derselbe fast als Ueberschuss), wonach unter sonst gleichen Verhältnissen geringhaltige Goldproben beim Abtreiben mit viel Blei etwas schlechter auskommen, als hochhaltige und, wenn Goldverlust und Silberrückhalt sich ausgleichen, bei allen geringeren Proben der Verlust überwiegt.

Eine englische Commission [2]) hat Probeplatten mit genau bestimmtem Goldgehalte von verschiedenen Münzen untersuchen lassen und haben die Fehler $^1/_{10000}$—$^2/_{10000}$ Proc. des Probirgutes betragen.

Einfluss fremder Metalle.

Platin macht das Goldsilberkorn nach dem Abtreiben oberflächlich krystallinisch, feinlöcherig, rauh, bei viel Platin grau; zu entfernen durch Abtreiben des nach der Scheidung erfolgten gewogenen Röllchens mit 8fachem Silberzusatze und Blei und Behandlung des erfolgten Kornes mit Salpetersäure so oft, bis das Gewicht des

1) Dingl. 206, 185. B. u. h. Ztg. 1873, S. 26. 2) Report of the British Association 1875, p. 127.

Röllchens constant bleibt und Platin mit dem Silber sich nicht mehr auflöst.[1]) — Rhodium und Iridium erzeugen auf dem Goldsilberkorne vom Abtreiben schwarze Flecke; bei grösserem Iridgehalte zerfallen die Röllchen und es zeigt sich zwischen dem Golde schwarzes Iridpulver; dann Weglösen des Goldes durch Königswasser und Fällen desselben durch Eisenvitriol.

d'Hennin[2]) will das Iridium durch Schmelzen von 12.5 g iridhaltigem Golde mit 3 g arsensaurem Natron, 18 g schwarzem Flusse und 20 g Fluss aus einem Gemenge von Borax, Weinstein, Bleiglätte und Kohle in einer Eisen und Arsen enthaltenden Speise abscheiden, während sich Gold und Silber in Blei ansammeln.

Palladium geht mit dem 3fachen Silber in Lösung.

Güldischprobe.

II. Staubprobe für goldhaltiges Silber (Güldischprobe).

a) Barrenprobe. Nehmen einer Aushiebprobe oben und unten vom Barren (etwa 5 g) an entgegengesetzten Seiten, doppelte Einwage von zusammen 1000 Theilen nach dem Silberprobirgewichte (jedesmal 500 Tausendstel = 0.5 g), Abtreiben mit der 8fachen Menge Silber (S. 81) und der nach der Vorprobe (z. B. Strichprobe) sich ergebenden, aus Tabelle II (S. 82) ersichtlichen Menge Blei im Münzofen (S. 23), Ausplatten des Kornes durch Hammer oder Walzwerk oder nicht, einmaliges Kochen im Kolben (S. 83) mit nur 6—8 mm weitem Halse bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. bei geringem Goldgehalte, bei grösserem, z. B. 100 Tausendstel, mit solcher von 1.3 spec. Gew. — (dann beim Abtreiben minder weisses und weniger leicht spratzendes Korn, bei einem Platingehalte krystallinisch, graulich und mit flachen Rändern, dann das Gold nochmals mit der 8fachen Menge Silber und der 3fachen Menge Blei abzutreiben, mit Säure zu kochen und Wiederholung dieser Operationen bis zum Erfolge eines constanten Gewichtes des Staubgoldes), — Verhütung des Stossens durch ein eingeworfenes verkohltes Pfefferkorn u. s. w. (S. 84), Absetzenlassen des Staubgoldes in dem in ein rotirendes Stativ eingesetzten Kolben, klares Abgiessen der Säure in eine Porzellanschale oder einen Tassenkopf, dreimaliges Spülen des Goldes mit heissem destillirten Wasser, Umkippen des mit Wasser gefüllten Kolbens in ein kleines Porzellanschälchen oder einen kleinen glatten unglasirten Tiegel, indem man einen umgekippten Kolben nach dem andern in das rotirende Gestell stellt, bis das Gold sich in den Tiegeln abgesetzt hat, vorsichtiges seitliches Abziehen des Kolbens[3]), Abgiessen des Wassers aus den Tiegeln an einem Stäbchen, Wegsaugen rückständigen Wassers durch etwas Filtrirpapier, Trocknen und sehr starkes Glühen des Tiegels, damit die Goldtheilchen zusammensintern zu einer zusammenhängenden Masse; Auswägen auf Zehntel-Tausendtheile (0.2 Tausendstel nicht mehr scheidewürdig, erst von 0.5 Tausendstel an).

Eine Goldbestimmung lässt sich auch mit der Volhard'schen Rhodansilberprobe verbinden (S. 76). Jüptner[4]) schmilzt goldreichere Goldsilberlegirungen mit der 5—8fachen Menge Zink zusammen und löst in Salpetersäure, wobei das Gold zurückbleibt.

1) Winkler, Löslichkeit von Platinsilber in Salpetersäure in Fresen. Ztschr. 1874, S. 369. B. u. h. Ztg. 1845, S. 145. 2) Dingl. 137, 443. 3) Der enge Hals der u. A. von Marquardt in Bonn zu beziehenden Goldprobenkolben verhütet ein den Goldstaub sonst leicht aufrührendes Eindringen von Luft beim Abziehen. 4) Fresen. Ztschr. 1879, S. 104. B. u. h. Ztg. 1879, S. 187.

b) Scheidung der Goldsilberkörner aus Erzproben. Güldisch-Silber aus Erzproben.
Dieselbe geschieht auf die S. 79 und 80 angegebene Weise.

B) Legirungen von Gold und Kupfer. Trennung beider Metalle durch Abtreiben mit der 32fachen Menge Blei unter Zusatz von der 3fachen Menge Silber, dann sonstiges Verfahren wie oben angegeben (S. 82). Goldkupferproben.

V. Platin. (K. Pr. 318.)

36. Erze. Gediegen Platin, fast stets mit Platinmetallen (Rh, Ir, Pd, Os), mit edlen (Au) und unedlen Metallen (Fe, Cu) verbunden und im Gemenge mit Osmirid, erdigen und metallischen Mineralien. Erze.

37. Platinerzproben. Die Untersuchung kann geschehen durch Erzproben.

A) Trockne Proben[1]), welche sich auf folgende Bestimmungen erstrecken: Umfang der Proben.

1. Sandgehalt. Mengen von 2 g Erz mit 10 g granulirtem Silber in einem mit geschmolzenem Borax ausglasirten Thontiegel, Ueberdecken mit 10 g Boraxglas und darauf ein Stückchen Holzkohle; Schmelzen und Wägen des Regulus, dessen Gewichtsdifferenz vom Erze unter Berücksichtigung des Silberzusatzes den Sandgehalt angiebt.

2. Goldgehalt. Kochen von 10 g Erz während einiger Stunden mit Quecksilber, Auswaschen mit heissem Quecksilber und Destilliren des Goldamalgams in einer kleinen Retorte.

3. Platingehalt. Verbleien des Platins durch Schmelzen von 50 g Erz mit 75 g Kornblei, 50 g Bleiglanz, 10—15 g Borax, Hinzufügen von 50 g Glätte zur geschmolzenen Masse (oder Schmelzen von 20 g Erz mit 15 g Borax, 30 g Soda, 1 g Kohlenpulver und 50 g Glätte), Erkaltenlassen, Trennen des Bleiregulus von dem darüber befindlichen Steine (Schwefelungen von Kupfer, Eisen und Blei) und dem darunter sitzenden Osmiridium, Verschlacken des Bleikönigs, wenn er zu gross, mit etwas Borax auf einem Ansiedescherben (S. 29), Abtreiben desselben bei möglichst hoher Temperatur auf der Kapelle und Reinigen des zurückbleibenden Platins mit noch 6—7 Proc. Blei durch Schmelzen im Kalktiegel mit Leuchtgas und Sauerstoff.

B) Nasse Probe. Behandeln von 5—10 g Erz mit Salzsäure, Auswaschen des Rückstandes, Digeriren desselben mit Königswasser während 8—12 Stunden, Abfiltriren der platinhaltigen Lösung vom Rückstande (Sand, Osmirid), Eindampfen derselben fast zur Trockne, Hinzufügen von absolutem Alkohol und Salmiaklösung, Filtriren, Auswaschen und Trocknen des gelben Platinsalmiaks, Glühen desselben und Wägen des Platinschwammes; bei einem Goldgehalte Fällen desselben aus dem Filtrate vom Platinsalmiak durch Eisenvitriol, Digeriren des Fällgoldes mit Salzsäure, Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Zusammenschmelzen mit etwas Boraxglas. Verfahren.

1) Muspratt's Chem. 5, 1151.

38. Platinlegirungen. Diese können sein:

Verfahren. 1. Gold und Platin. Abtreiben mit der dreifachen Menge Silber und hinreichend Blei zur Entfernung eines etwaigen Kupfergehaltes (8—30faches Blei bei Kupfergehalten von 200—500 Tausendsteln und mehr), Behandlung des ausgeplatteten Korns mit Salpetersäure, wie bei der Goldprobe (S. 82), wobei sich Platin mit dem Silber löst und Gold zurückbleibt; Ausscheiden des Silbers aus der Lösung durch Kochsalz und Fällen aus dem Filtrate von Platinsalmiak u. s. w. (S. 87). — Bei grösserem Goldgehalte Lösen in Königswasser und Trennen nach S. 87 wie bei Erzen.

Verfahren. 2. Silber und Platin. Abtreiben von 0.5 g mit der hinreichenden Bleimenge zur Entfernung eines Kupfergehaltes und mit so viel Silber (durch eine Vorprobe zu ermitteln), dass auf 1 Theil Platin 2 Theile Silber kommen, Ausplatten der Legirung, 2maliges Kochen (10—12 Min.) mit concentrirter Schwefelsäure von 1.85 spec. Gew., wobei Platin als Röllchen, bei mehr Silber als Pulver zurückbleibt, Aussüssen mit heissem Wasser, Trocknen, Glühen, Wägen.

Verfahren. 3. Silber, Gold und Platin. Abtreiben von 200 mg Legirung mit so viel Silber, z. B. 100 mg, dass auf 1 Theil Gold 3 Theile Silber kommen, und mit Blei zur Entfernung der unedlen Metalle, Ausplatten des Königs unter wiederholtem Glühen, Herstellung der Röllchenform, Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, Auswaschen, Glühen und Wägen des Rückstandes, wo dann die Differenz aus dem vorhandenen und zugesetzten Silber besteht; Abtreiben des Gold, Platin und Osmirid enthaltenden Rückstandes mit Blei und wenigstens dem 12fachen vom Platin Silber (weniger Silber bewirkt einen Platinrückstand, mehr einen pulverförmigen Rückstand statt Röllchens), Herstellung eines Röllchens, Kochen mit Salpetersäure von 1.16 spec. Gew. und dann von 1.26 spec. Gew., Waschen und Glühen des Rückstandes (Gold und Osmirid), Bestimmung des gelösten Platins aus der Differenz; Digeriren des Rückstandes mit Königswasser und Fällen des Goldes mit Eisenvitriol, während Osmirid zurückbleibt. Dauer zweier Proben circa 3 Stunden.

VI. Nickel. (K. Pr. 218.)

Erze. **39. Erze.** Kupfernickel Ni As mit 44 Ni, Antimonnickel Ni Sb mit 31.4 Ni, Weissnickelkies $NiAs_2$ mit 28.2 Ni, Nickelkies (Haarkies) Ni S mit 64.5 Ni, Nickelspiessglanzerz Ni Sb S mit 27.6 Ni, Arsennickelglanz Ni As S mit 35.1 Ni, Nickelsilicate als Revdanskit und Garnierit mit 10—20 Ni, Nickelblüthe $Ni_3As_2O_8 + 8H_2O$ mit 29.5 Ni, nickelhaltige Schwefel-, Kupfer- und Magnetkiese.

Theorie. **40. Trockne Probe** (Plattner'sche Probe). Beruht auf der Herstellung constanter Verbindungen von Ni_2As und Co_2As mit resp. 60.7 Ni und 61.1 Co und Verschlackung derselben in einer gewissen Reihenfolge mittelst Borax, nachdem andere fremde Beimengungen

vorher beseitigt sind. Ein Gehalt an Kupfer, Blei, Wismuth und Antimon bedingt Modificationen.

A) Kupferfreie Substanzen.

Manipulationen.

1. Einwägen von so viel Probirgut, dass demnächst die Könige von Ni_2As und Co_2As 10—15 Probirpfund (0.4—0.6 g) wiegen, also von armen Substanzen etwa 1 Centner (5 g), von mittelreichen 30—50 Pfund (1.5—2.5 g) und von reichen 10—12 Pfund (0.5—0.6 g).

2. Rösten von Schwefelmetalle enthaltenden Substanzen mit Kohle und kohlensaurem Ammoniak (S. 11) vollständig, weil sonst die Körner beim Verschlacken mit Borax demnächst sprühen; Entbehrlichkeit der Röstung bei schwefelfreien Substanzen.

Schmelzen von 1 Centner (5 g) Erz, welches durch Rösten nicht zerlegbare Sulfate (Gyps, Schwerspath u. s. w.) enthält, mit 2—3 Centner (10 bis 15 g) Borax, 1—2 Centner (5—10 g) Glas und 10 Pfund (0.5 g) Kolophonium bei Kochsalzdecke in einer Kupfertute auf (spröden) Rohstein (S. 48), Todtrösten desselben; Verhütung einer Nickelverschlackung, wenn Nickel nicht an Schwefel oder Arsen gebunden war, durch Zusatz von 10—30 Pfund (0.5—1.5 g) Arsen.

3. Arseniciren. Inniges Zusammenreiben des Röstgutes mit der 1—$1^1/_2$fachen Menge Arsen (Fliegenstein) in einer eisernen Reibschale und Erhitzen in einer bedeckten Kupfertute (Fig. 42, S. 30) so lange (10—15 Minuten) in der gelbrothglühenden Muffel, bis sich Arsenflamme und Arsendämpfe an der Tutenmündung nicht mehr zeigen, wo dann die im Röstgute enthaltenen Metalloxyde von einem Theile Arsen reducirt und von einem andern Theile in nicht constant zusammengesetzte Arsenmetalle (von Eisen, Nickel, Kobalt u. s. w.) verwandelt und entweder nur gesintert (besonders bei kobaltreichen Geschicken) oder geschmolzen sind.

Schwefelfreie und arsenreiche Substanzen, welche mehr Arsen als zur Bildung von Co_2As und Ni_2As erforderlich enthalten, bedürfen keiner Röstung und keines Arsenicirens. Legirungen (Argentan, Nickelmünzen, nickelhaltiges Schwarzkupfer u. s. w.) müssen ausgeplattet und mehrmals mit gleicher Menge Arsen arsenicirt werden, desgleichen kobaltreichere Substanzen (z. B. Gemenge von auf nassem Wege gefälltem Nickel- und Kobaltoxyde).

4. Reducirend-solvirendes Schmelzen zur Ansammlung der Arsenmetalle als Speisekönig (Arseneisen, Arsennickel, Arsenkobalt) und zur Verschlackung von Erden und fremden Oxyden unter Verflüchtigung von Zink und theilweise von Antimon. Zusatz zu der Masse in der unversehrten Tute von 2—$2^1/_2$ Centner (10—12.5 g) Potasche und Mehl (S. 35), darauf ein Probirlöffelchen voll Borax und 2 Löffelchen voll Glaspulver, Kochsalzdecke und Stückchen Kohle; Schmelzen bei geschlossener Muffelmündung und bei bis hoch an die Tuten gelegten Holzkohlen nach dem Abflammen etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden bei starker Gelbrothgluth; Herausnehmen, Abkühlenlassen und sehr vorsichtiges Entschlacken des spröden Königs.

Vorkommende Modificationen:

a) Zusatz von Eisenfeile schon beim Arseniciren und zwar 10—15 Pfund (0.5—0.75 g) bei kobaltreichen strengflüssigen Substanzen, 1—4 Pfund (0.05—0.20 g) bei eisenfreien oder eisenarmen Substanzen zur demnächstigen Verhütung einer zu frühen Kobaltverschlackung durch Borax; beim Schmelzen 10—15 Pfund (0.5—0.75 g), seltener bis 25 Pfund (1.25 g) in Gestalt eines dicken Eisendrahtstückes bei An-

wesenheit von Blei (oder Schmelzen im eisernen Tiegel, wobei sich der Eisenverbrauch besser regulirt), wo sich das Blei dann an dem Speisekönige abscheidet und sich ergiebt durch Wägen von Blei und Speise zusammen, Abschneiden des ersteren und Wiederwägen. Bei Anwesenheit von Wismuth würde sich dieses als sprödes, von dem spröden Speisekönige nicht zu trennendes Metall an letzterem abscheiden, dann Zusatz von 10–12 Pfund (0.5–0.6 g) Kornblei zur Beschickung, wo sich dann eine geschmeidige, abschneidbare Legirung von beiden Metallen am Speisekorne ansetzt; der Wismuthgehalt ergiebt sich ungefähr nach Abrechnung des zugesetzten Kornbleies minus 4 Proc. Verlust.

b) Arseniciren und Schmelzen in einer Operation. Zusammenreiben des Röstgutes mit Arsen wie oben, Einwickeln der Masse in einen Sodapapiercylinder, der über einem Holzstäbchen von 16 mm Durchmesser erzeugt und der umgebogene Rand mit Lack geschlossen ist, festes Eindrücken des Cylinders in eine Kupfertute, darauf 3 Centner (15 g) schwarzer Fluss (S. 35), 1 Löffelchen voll Borax, 1 Löffelchen voll Glas, 3 Centner (15 g) Kochsalz und ein Kohlenstückchen, wobei genaue Resultate erfolgen. — Oder: Zusammenreiben des Röstgutes mit gleicher Menge Arsen und 15 Proc. Arseneisen (Fe_2As) und Schmelzen mit obigen Zuschlägen.

5. Verschlacken des Arseneisens. Einlegen von Holzkohlen ringsum in die Muffel, Einsetzen von einem oder zwei Gaarscherben (Fig. 38, S. 29) in die Mitte der Muffel, Schliessen derselben, Weissglühendmachen der Scherben bei starker Feuerung, Einsetzen von 30—40 Pfund (1.5—2 g) Boraxglas mittelst eines eisernen Löffels oder in einem Skarnitzel in die Scherben, Schmelzen des Borax bei geschlossener Muffelmündung, Einsetzen des Speisekönigs mittelst gekrümmter Backenkluft, möglichst rasches Einschmelzen desselben bei geschlossener Muffelmündung in sehr hoher Temperatur (bei niedrigerer Temperatur und zu langem Einschmelzen verschlackt sich auch Kobalt), Oeffnen der nur mit einer niedrigen Kohle versehenen Muffelmündung behufs Luftzutritts, wobei Arseneisen unter treibender Bewegung in basisches Eisenarseniat übergeht, dieses den König mit einer Haut oder mit Schuppen überzieht (das Schuppen des Königs) und vom Borax so lange aufgelöst wird, bis der trübe gegangene König blank erscheint, wo dann diese Operation beendigt ist; Herausnehmen des Scherbens mit der Backenkluft, eben Eintauchen seiner Unterfläche in Wasser und erst des ganzen Scherbens, wenn nichts Glühendes mehr darauf zu bemerken ist; bei richtigen Proben: Korn blank, Schlacke schwarz oder grün mit einem Anfluge von Blau, wo man dann sicher ist, dass alles Eisen entfernt.

Modificationen: Bei eisenreichen Königen wiederholtes Aufsetzen des Königs in frischen Borax, wenn dieser gesättigt ist, steif wird und der König nicht mehr treibt; Abscheidung von kupferrothen Schüppchen von Eisenarseniat aus stark gesättigtem Borax; Eintritt grösserer Verschlackung von Kobalt (stark blauer Schlacke), wenn die Temperatur zu niedrig oder die Verschlackung zu weit fortgesetzt oder wenn kein oder nur wenig Eisen im Könige war (S. 89).

6. Desarseniciren. Verflüchtigung eines Ueberschusses von Arsen durch Erhitzen des Königs in einem kleinen bedeckten Bleischerben (Fig. 39, S. 29) zwischen Kohlenstaub in der gelbrothglühenden Muffel $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde zur Herstellung constanter Verbindungen von Ni_2As und Co_2As, Wägen des erkalteten Korns und Wiederholung des Glühens bis zum constanten Gewichte.

7. Verschlacken des Halbarsenkobalts. Verfahren wie beim Verschlacken des Arseneisens (S. 90), aber bei noch höherer

Temperatur, wobei während der Kobaltverschlackung der ruhige König blank bleibt; Unterbrechung des Processes, sobald über die Oberfläche des Korns Schüppchen von basischem Nickelarseniate eilen; Herausnehmen und Abkühlen des Scherbens wie beim Verschlacken des Arseneisens (S. 90), wo dann bei gut gerathener Probe das blanke weisse Korn oberflächlich grüne Fleckchen von Nickelarseniat zeigt, die Schlacke blau mit einem Stiche ins Violette ist (vom Blau des Kobalts und dem Braun des Nickels) und an der Stelle, wo das Korn gelegen hat, sich ein grünes Fleckchen zeigt; Wägen des aus Ni_2As bestehenden Korns, Berechnen des Nickelgehaltes (S. 88) daraus, dann Bestimmung des Co_2As aus der Differenz von $Co_2As + Ni_2As$.

B) Kupferhaltige Substanzen.

Verbleib d. Kupfers.

Ein Kupfergehalt [1]) bleibt beim Ni_2As als constante Verbindung von Cu_3As zurück und kann nach Plattner's Methode, wenn der

Kupferarme Substanzen.

1. Kupfergehalt gering und den Gehalt an Nickel nicht übersteigt, ermittelt werden durch Versetzen des gewogenen Kornes ($Ni_2As + Cu_3As$) mit der 6—8fachen Menge genau gewogenen Goldes (zur demnächstigen Verhütung der Kupferverschlackung) in einem Skarnitzel, Aufsetzen desselben in auf einem Gaarscherben geschmolzenes Phosphorsalz, welches bei offener Muffel kräftiger als Borax das gebildete Nickelarseniat mit gelbbrauner Farbe und bei schuppendem oder trübgehendem Korne verschlackt; Fortsetzung des Oxydationsprocesses, wenn nöthig, unter Erneuerung des gesättigten Phosphorsalzes, bis der König blank erscheint, wo dann das Nickel verschlackt ist, und dann später der König nicht mehr raucht (Kennzeichen für die völlige Verflüchtigung des Arsens); Auswägen der zurückbleibenden Legirung von Au und Cu, Berechnen des Kupfers, durch Abziehen des zugesetzten Goldes erhalten, auf Cu_3As mit 71.7 Proc. Cu, Abziehen desselben vom Gesammtgewichte des $Ni_2As + Cu_3As$, und Erfolg von Ni_2As, aus dem der Nickelgehalt nach S. 88 zu berechnen.

Diese Probe wird mit steigendem Kupfergehalte unsicherer, indem sich während der Verschlackung der letzten Antheile von Nickelarseniat auch schon Kupfer verschlackt, weshalb man

Kupferreiche Substanzen.

2. bei grösserem Kupfergehalte den nassen Weg mit zu Hilfe nimmt nach folgenden Methoden:

a) Auflösen des aus Ni_2As und Cu_3As bestehenden Königs in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Digeriren des Rückstandes mit wässriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterer, Fällen von Kupfer und Arsen (auch Antimon) durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Ausziehen des Schwefelarsens (und Schwefelantimons) mit warmer Schwefelnatriumlösung, Trocknen des ausgewaschenen Rückstandes im Filter im Röstscherben vor der Muffelmündung, dann Glühen unter der Muffel, Aufreiben und starkes Erhitzen des Kupfersulfates, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, Wägen des erzeugten Kupferoxydes, Berechnen auf Cu_3As, Abziehen desselben von $Ni_2As + Cu_3As$ zur Ermittlung des Ni_2As (Patera).

1) B. u. h. Ztg. 1866, S. 24: 1868, S. 94 (Kleinschmidt); 1877, S. 88 (Schweder).

b) Auflösen des Erzes u. s. w. und Fällen des Kupfers auf galvanischem Wege (S. 54), der dann bleibenden Lösung durch Aetzkali, Auswaschen des Eisen, Nickel und Kobalt enthaltenden Niederschlages, Trocknen, Glühen, Arseniciren und Verfahren wie bei der trocknen Probe (S. 89). Bei viel Eisen wegen Umständlichkeit des Auswaschens des Eisenniederschlages besser: Anfertigung einer Probe nach Plattner auf $Ni_2As + Cu_3As$, elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus einer zweiten frischen Probe, Berechnen des Kupfers auf Cu_3As und Abziehen desselben vom $Ni_2As + Cu_3As$, wobei sich Ni_2As ergiebt (Schweder).

Beispiel. Nickelhaltiger Magnetkies mit 0.82 Proc. Cu und 1.72 Proc. Ni und Co. Auflösen von 2 g, wie oben (S. 55), Fällen des Kupfers aus der mit 40 ccm Salpetersäure und 360 ccm Wasser erhaltenen Lösung elektrolytisch (S. 55); Rösten von 1 Centner (5 g) Erz (S. 89), Schmelzen, mit Arsen im Sodapapiercylinder (S. 90) beschickt, mit Flussmitteln in der Tute (S. 90); zweimaliges Verschlacken des Eisens mit Borax, Desarseniciren, wobei bei fehlendem Kobalte $Ni_2As + Cu_3As$ zurückbleibt, dann Berechnung des Nickels wie oben angegeben (S. 91). Man kann auch Kobalt und Nickel elektrolytisch bestimmen, auf $(Ni, Co)_2As$ berechnen und Cu_3As aus der Differenz bestimmen.

c) Bei schwerlöslichen Substanzen, z. B. Schlacken: Rösten, Arseniciren und Schmelzen nach S. 89; wenn nickelarm Aufsetzen mehrerer Könige, z. B. fünf, in einem Skarnitzel in den Borax, Verschlacken des Eisens, Desarseniciren, Wägen des Regulus ($Ni_2As + Cu_3As$), Auflösen in 20 ccm Salpetersäure, Zusatz von 200 ccm Wasser, elektrolytische Fällung des Kupfers, bis dasselbe anfängt von Arsen schwarz zu werden (S. 56), Berechnen des Cu_3As aus dem Fällkupfer, Abziehen von $Ni_2As + Cu_3As$ u. s. w.; oder besser, um wegen Mitfällung von Arsen das Kupfer nicht immer im Auge haben zu müssen, Lösen des Regulus, $Ni_2As + Cu_3As$, in einem bedeckten Becherglase in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Fällen von Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff (etwaigen Falls Bestimmen des Kupfers wie oben S. 91), Erwärmen des Filtrates zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, Zusatz vom schwefelsaurem Ammoniak und Ammoniak, elektrolytische Bestimmung von Nickel (s. später), Berechnen auf Ni_2As, Abziehen desselben von $Ni_2As + Cu_3As$ und Ermittlung des Cu_3As aus der Differenz.

C) Antimonhaltige Substanzen.

Ein grösserer Antimongehalt macht dessen Beseitigung aus der Erzlösung durch Schwefelwasserstoff erforderlich, worauf man filtrirt, das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs kocht, mit Kaliumchlorat oxydirt, Eisen, Nickel und Kobalt mit Aetzkali fällt, den Niederschlag filtrirt, trocknet, glüht und arsenicirt (S. 89).

Classification. **41. Nasse Proben.** Von denselben werden seltener maassanalytische, als gewichtsanalytische angewandt, weil letztere genauer sind und namentlich die galvanische Probe einfacher ist.

A) Gewichtsanalytische Proben.

Theorie. 1. Galvanische Probe. [1]) Beruht auf der Fällung des Nickels (und gleichzeitig Kobalts, wenn vorhanden) aus ammoniakalischer Lösung (Kupfer hingegen aus saurer Lösung) durch den galvanischen

1) Fresen. Ztschr. 1872, S. 1. B. u. h. Ztg. 1877, S. 5 (Schweder).

Strom. Wenn Kupfer und Blei vorhanden: Auflösen von 1 g Erz u. s. w. in 20 ccm Salpetersäure, Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure zur Bildung von Bleisulfat, Auflösen, Fällen des Kupfers, Antimons, Arsens u. s. w. mit Schwefelwasserstoff (es ist diese Fällung vorzuziehen, indem bei der vorhergehenden galvanischen Fällung des Kupfers aus saurer Lösung im Filtrate Antimon und Arsen bleiben, die unter das Ni und Co kommen), Eindampfen des Filtrates in einer Porzellanschale erst über der Lampe, dann im Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und, wenn in der Flüssigkeit Staub schwimmen sollte, von etwas Salzsäure, wobei das frei werdende Chlor die organischen Substanzen zerstört, die durch Schwefelsäure in Zucker übergeführt, beim nachherigen Fällen des Eisens einen Theil davon als Oxydul in Lösung halten können, welches dann mit dem Nickel gefällt würde; Abrauchen der freien Schwefelsäure zuletzt im Sandbade; Auflösen in Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak zur Herstellung einer ammoniakalischen Kupferlösung. Verfahren.

Bei geringem Eisengehalte kann direct Ammoniak angewandt werden, bei grösserem bleibt das gefällte Eisenoxydhydrat nickelhaltig, alsdann: Lösen des von freier Schwefelsäure durch Abrauchen völlig befreiten Rückstandes in 100 ccm heissem Wasser, völliges Erkaltenlassen, Hinzufügen von 200–300 ccm kaltem Wasser, je nachdem weniger oder mehr Eisen vorhanden, tropfenweises Zulaufenlassen einer Lösung von $1^1/_2$fach kohlensaurem Ammoniak (die durchscheinende Masse nach dem Abschaben der Kruste von käuflichem kohlensauren Ammoniak) in 12 Theilen Wasser unter stetem Umrühren aus einer Pipette, bis die Flüssigkeit dunkelbraun erscheint, jedoch ohne Trübung (wenn letztere eintritt, einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügen) und ohne Entwicklung von Kohlensäure (bei gutem früheren Abdampfen); Bedecken des Gefässes mit einem Uhrglase, ganz langsames Erhitzen bis zum Sieden, wobei sich der grösste Theil des Eisens als basisches Sulfat mit ledergelber Farbe abscheidet; Herabnehmen vom Feuer, Abspritzen des Uhrglases, Absetzenlassen auf dem Wasserbade, Filtriren, Auswaschen des nickel- und kobaltfreien Niederschlages mit heissem Wasser (bei nicht gutem Absetzen desselben läuft die Flüssigkeit trübe durchs Filter); Filtrat bei eisenreichem Probirgute noch etwas eisenhaltig, dann völlig Erkaltenlassen, nochmals wie oben mit kohlensaurem Ammoniak fällen u. s. w., wo dann aber immer noch ein etwas eisenhaltiges Filtrat erfolgt; Eindampfen desselben unter Zusatz von einigen Tropfen essigsaurem Ammoniak so weit, dass die Lösung in dem für die elektrolytische Fällung dienenden Becherglase Platz findet, Filtriren oder Uebergiessen der Flüssigkeit bei geringem Eisenabsatze in ein Becherglas, Uebersättigen mit Ammoniak u. s. w.

Statt Uebersättigens der Flüssigkeit mit Ammoniak ist besser ein Versetzen derselben mit 20 ccm Ammoniak und 20 ccm Ammoniumsulfat (s. unten) und Elektrolysiren in dem für die galvanische Kupferprobe angegebenen Apparate (S. 55), an welchem die Polklemme durch öftere Anstriche mit Schellack gegen Ammoniakdämpfe zu schützen ist.

Bei viel Eisen und Anwesenheit von Chlorammonium erzeugt sich aus Chlornickel am positiven Pole Chlor, welches das Platin angreift, weshalb eine schwefelsaure Lösung vorzuziehen und deshalb Ammoniumsulfat günstig für den Process wirkt.

Wegen grösseren Leitungswiderstandes der ammoniakalischen Nickellösungen, als der sauren Kupferlösungen gegen den elektrischen Strom setzt sich das Nickel hauptsächlich innen und unten am Platinconus ab, wo sich dann auch wohl Bläschen von Wasserstoff zeigen, die veranlassen, dass sich das Nickel in feinen

losen Blättchen ansetzt, welche beim nachherigen Abspülen und Trocknen abspringen und Verluste erzeugen, was zu vermeiden ist einmal durch derartiges Einhängen des Platinconus, dass sein unterer Rand etwa 1.5 cm vom Boden des Glases entfernt bleibt, ferner dass man durch Zusatz von Ammoniumsulfat den Leitungswiderstand der Flüssigkeit schwächt und einen genügend starken Strom anwendet, welcher im Voltameter in $^1/_2$ Stunde mindestens 100 ccm Knallgas giebt. Ein am positiven Pole entstehender schwarzer Ueberzug von Nickelsesquioxyd verschwindet meist durch starkes Uebersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak, wenn nicht, Herausnehmen des Conus aus der Flüssigkeit, Einstellen in Wasser, Herausheben der Platinspirale, Herablaufenlassen von ein paar Tropfen Salzsäure an derselben, wobei der Ueberzug sich unter Chlorentwicklung löst, dann Zusammenstellung des Apparates noch einige Stunden nach Hinzufügung von Ammoniak. Bei Ausscheidung von Eisenoxydhydrat Vereinigung desselben, falls es volumetrisch bestimmt werden soll, mit dem übrigen zuerst gewonnenen. Nach etwa 18stündigem Elektrolysiren Herausnehmen des Conus, Einstellen desselben in ein Becherglas mit Wasser, Abspritzen mit heissem Wasser, Aufstellen auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrirpapier, Einbringen in ein Becherglas mit Alkohol, wobei man auch Alkohol am Drahte entlang laufen lässt, Aufstellen auf Fliesspapier, Trocknen des Conus über einem durch eine Lampe erhitzten Eisenbleche, Abkühlenlassen und Wägen des Conus, dessen Mehrgewicht entweder nur Nickel oder Nickel und Kobalt ergiebt.

Bei einem Zinkgehalte, welcher mit Nickel theilweise gefällt wird (Salzsäure und Salpetersäure und ihre Salze verhindern die Fällung, nicht aber Schwefelsäure): Versetzen der salz- oder salpetersauren Lösung nach Abdunsten des Schwefelwasserstoffs (S. 93) mit kohlensaurem Natron bis zur schwachsauren Reaction, Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Fällung von Schwefelzink, bis dasselbe nicht mehr zunimmt, Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natron, ferneres Einleiten von Schwefelwasserstoff noch eine Zeit lang, Stehenlassen während 12 Stunden, Abfiltriren, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Auflösen des Schwefelzinks in Salzsäure und Fällen nach verjagtem Schwefelwasserstoffe durch kohlensaures Natron oder Glühen des Schwefelzinks im Wasserstoffstrome mit Schwefel (S. 57); Erwärmen des nickelhaltigen Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage, Zusatz von Ammoniak und Elektrolysiren nach Abscheidung des Eisens in vorstehender Weise (S. 93).

Kobaltbestimmung.

Einstellen des mit Kobalt und Nickel überzogenen Platinconus in ein Becherglas mit 1 Theile Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. und 3 Theilen Wasser, Erwärmen bis zu eingetretener Lösung, Herausnehmen des Conus, Abspritzen mit heissem Wasser, Eindampfen der Lösung im Becherglase auf ein geringes Volumen, Zusatz von Aetzkali bis zum eben entstehenden Niederschlage, Auflösen desselben mit etwas Essigsäure, Zusatz einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali, 24 Stunden Stehenlassen, Abfiltriren des gelben Niederschlages von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali, $Co(NO_2)_3 + 3KNO_2$, Auswaschen mit essigsaurem Kali, dann mit Alkohol, Auflösen in Schwefelsäure, Digeriren bis zum völligen Verschwinden des Geruches nach salpetriger Säure, Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von 20 ccm Ammoniumsulfat und 20 ccm Ammoniak, Elektrolysiren, Wägen des Kobalts und Bestimmung des Nickels aus der Differenz.

Nickelbestimmung in Kiesen und Steinen[1]): Auflösen von 2—5 g Substanz in Salzsäure und etwas Salpetersäure, Fällen durch Schwefelwasserstoff (S. 93), Kochen des Filtrates zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes, Zusatz von Salpetersäure oder chlorsaurem Kali zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls, dann von Ammoniak bis zum bleibenden Niederschlage, jedoch ohne vollständige Fällung, Zugiessen von Essigsäure bis zum Entstehen einer tiefrothen Lösung, Kochen, Zusatz einer Lösung von concentrirtem phosphorsauren Natron im Ueberschusse, Abfiltriren des Eisenniederschlages, Auswaschen mit heissem, Essigsäure enthaltenden Wasser, Kochen des Filtrates, Zusatz von Aetzkali bis zum deutlich wahrnehmbaren Geruche nach Ammoniak, Auswaschen des apfelgrünen Nickelphosphates, Auflösen desselben in verdünnter Schwefelsäure, starkes Alkalischmachen durch Ammoniak und Elektrolysiren. Wenn mehr als 3 Proc. Nickel vorhanden, nochmaliges Auflösen des Eisenniederschlages, Fällen u. s. w. Es kann Eisen, aber so wenig, dass die Nickelfällung durch die Batterie davon nicht beeinträchtigt wird, noch in der Lösung bleiben, wenn zu wenig Natriumphosphat vorhanden oder die Lösung vor dem Zusatze der Essigsäure schon alkalisch gemacht ist. Beispiel.

2. Sonstige Proben.[2])

a) Auflösen des Erzes u. s. w. in Königswasser, Abdampfen mit etwas Schwefelsäure, Zusatz von schwefligsaurem Wasser zur Reduction der Arsensäure, Wegkochen der schwefligen Säure, Fällen von Kupfer, Arsen u. s. w. durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Wegdunsten des Schwefelwasserstoffs, Oxydiren des Eisenoxyduls durch chlorsaures Kali, Zusatz von kohlensaurem Natron in Kochhitze bis eben bleibender Niederschlag entsteht, Zusatz eines Tropfens Salzsäure bis der Niederschlag eben verschwindet, Zusatz von viel essigsaurem Natron zur heissen Lösung, Kochen 10—15 Minuten, rasches Filtriren des Eisen- und Thonerdeniederschlages, Auswaschen, nochmaliges Lösen desselben in Salzsäure u. s. w. zur Abscheidung eines Nickelrückhaltes, Zusatz von Chlorwasser zum kochenden nickelhaltigen Filtrate, dann Aetzkali (es fällt auch etwas Zink mit) und nöthigenfalls noch Chlorwasser, Kochen etwa $^1/_4$ Stunde, bis der Niederschlag von den Sesquioxyden des Kobalts und Nickels schwarz geworden, Abfiltriren, Trocknen und Reduciren der Oxyde im Wasserstoffstrome (S. 57). — Zur Trennung von Kobalt und Nickel Lösen der gewogenen Metalle in Salzsäure, schwaches Uebersättigen mit kohlensaurem Natron, Zusatz einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali, dann Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction, 24 Stunden stehen lassen, Abfiltriren des gelben Kobaltniederschlages (S. 94), Auswaschen mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Kaliumsulfat, Auflösen in Salzsäure, Fällen durch Aetznatron und Chlorwasser u. s. w., Reduction des Kobaltsesquioxydes im Wasserstoffstrome; Fällen des in Auflösung befindlichen Nickels durch Aetzkali und Chlorwasser u. s. w. Analytische Proben.

Behufs der Eisenabscheidung auch: theilweises Fällen des oxydirten Eisens durch kohlensaures Natron (S. 95), Zusatz von Essigsäure, Erwärmen auf 30—40° C. zur Auflösung des Eisenniederschlages, dann Kochen, 2—3maliges Wiederauflösen des Eisenniederschlages und Wiederholung des Fällens zur Nickelabscheidung daraus, zuletzt Umwandeln des Eisenoxydes mit Schwefelnatrium in Schwefeleisen und Behandeln desselben mit verdünnter Salzsäure, wobei noch Schwefelnickel im Rückstande bleiben kann.

---

1) B. u. h. Ztg. 1878, S. 41.

2) Fresenius' Verf. für Erze, Leche u. Speisen in dessen Ztschr. 12, 70.

Rhodanprobe.

b) Nickelhaltige Flüssigkeit von der Rhodankupferprobe für Nickelmünzen (S. 59): Eindampfen unter Zusatz von 10 ccm Salpetersäure, wobei die Flüssigkeit erst roth, dann farblos wird, zur Zersetzung der Rhodanverbindung, Fällen des Nickels durch Eingiessen der Nickellösung in 100 ccm einer in einer Platinschale siedenden Lösung von 10procentiger Natronlauge, Aufkochen, Verdünnen mit Wasser, Wiedererhitzen zum Kochen, Absetzenlassen, Decantiren durch ein Filter, Auskochen des Niederschlages in der Schale 3mal mit je 200 ccm Wasser, Filtriren, Trocknen, Glühen, Zerreiben, Auswaschen mit siedendem Wasser, Trocknen, Glühen und Bestimmung des Nickels aus dem alkalifreien Nickeloxydul[1]) mit 78.38 Proc. Nickel.

Falsche Resultate erfolgen bei Anwendung von weniger oder minder concentrirter Natronlauge oder bei zu weitem Fortsetzen des Auswaschens, weil sich dann etwas Nickeloxydulhydrat löst.

Schwefelnatriumprobe.

B) Volumetrische Probe mit Schwefelnatrium.[2]) Bestimmung eines etwa vorhandenen, durch Schwefelwasserstoff beseitigten Kupfergehaltes nach der Cyankaliumprobe (S. 59), Eindampfen des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlage mit Salpetersäure, Fällen des Eisens durch Ammoniak, noch 2—3maliges Auflösen und Wiederfällen mit Ammoniak (die Methoden mit essigsaurem Natron, S. 95, oder anderthalb kohlensaurem Ammoniak, S. 93, lassen genauere Scheidung zu), Zusatz von titrirter Schwefelnatriumlösung, von welcher 50 ccm 0.25 g Nickel fällen, zur stark kochenden Lösung so lange, bis alles Nickel (und Kobalt) ausgeschieden, langsames Zutröpfelnlassen von immer nur $^1/_4$ ccm Schwefelnatriumlösung zu der jedesmal ins Kochen versetzten Lösung, bis ein filtrirter Tropfen auf einem Porzellanteller sich mit Bleilösung (erhalten durch Auflösen gleicher Mengen Bleiacetat und weinsteinsaurem Kali in Kalilauge) bräunt. Herstellung der Normalflüssigkeit durch Auflösen von 0.25 g reinem Nickel (oder Kobalt) oder einer aequivalenten Menge reinen Oxydes oder Salzes in 5 ccm concentrirter Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Uebersättigen mit Ammoniak, Probiren mit einer gesättigten Schwefelnatriumlösung und Verdünnen derselben.

Trennung von Kobalt und Nickel.

Zur Kobalttrennung: Abfiltriren der durch Schwefelnatrium gefällten Schwefelmetalle von Nickel und Kobalt, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Auflösen in Königswasser, Vertreiben der Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure, starkes Verdünnen mit Wasser, fast vollständiges Neutralisiren im Kolben, Zusatz von aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt, Einleiten von Chlorgas, Auflösen des gefällten schwarzen Kobaltsesquioxydes in Salzsäure, Fällen des Baryts mit Schwefelsäure, Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Titriren des Kobalts mit Schwefelnatriumlösung; Ausfällen des Baryts aus dem nickelhaltigen Filtrate vom Kobaltsesquioxyde, Zusatz von Ammoniak und Titriren des Nickels mit Schwefelnatrium. Bei einem Zink- und Mangangehalte: Schmelzen der Erze mit Cyankalium, arseniger Säure, Soda und schwarzem Flusse auf eine alles Nickel und Kobalt, sowie einen Theil Kupfer und Eisen enthaltende Speise, während Zink und Mangan verschlackt werden, Auflösen der Speise in Königswasser, Ausfällen von Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff in der Wärme und Bestimmung von Nickel und Kobalt wie oben.

C) Colorimetrische Probe[3]) für die Nickelbestimmung, in Vorschlag gebracht von Winkler, aber wenig verwendbar.

1) Fresen. Ztschr. 1878, S. 58. 2) Journ. f. prakt. Chem. 88, 486 (Küntzel); 92, 450 (Winkler). Fresen. Ztschr. 6, 66 (Braun). 3) Journ. f. prakt. Chem. 97, 414.

VII. Kobalt. (K. Pr. 360.)

Erze.

42. Erze. Speiskobalt, $CoAs_2$ mit 28.19 Co, Glanzkobalt, CoAsS mit 35.5 Co; Kobaltkies, ($NiS.CoS.FeS$) ($Ni_2S_3.Co_2S_3.Fe_2S_3$) mit 14.6—42.6 Ni und 11—40.7 Co; Glaukodot, (Fe.Co) AsS mit 24.77 Co; schwarzer Erdkobalt, $(CoO.CuO)2MnO_2 + 4H_2O$; Kobaltblüthe, $Co_3As_2O_8 + 8H_2O$ mit 37.5 CoO = 29.5 Co.

Zweck der Proben.

43. Kobaltproben. Dieselben bezwecken:

1. Die Bestimmung des Kobaltes auf trocknem (S. 89) oder nassem Wege und zwar letzteren Falles gewichtsanalytisch (S. 92, 94) und maassanalytisch (S. 96), worüber im Vorhergehenden beim Nickel bereits Näheres angegeben.

2. Die Ermittelung der blaufärbenden Kraft (Dicke) und Schönheit der Farben (Smaltefarben), welche beim Zusammenschmelzen kobaltoxydulhaltiger Erze und Producte mit verschiedenen Mengen Kaliumsilicates entstehen (Smalteprobe, Probe auf Blaufarbenglas).

Theorie.

44. Probe auf Blaufarbenglas (Smalteprobe). Kobaltoxydul, entweder als solches in den Erzen enthalten (Erdkobalt, Kobaltblüthe) oder durch Rösten geschwefelter und arsenicirter Erze (Speiskobalt, Glanzkobalt u. s. w.) erzeugt, färbt geschmolzenes Kaliumsilicat blau (Smalteglas, wahrscheinlich $CoO.3SiO_2 + K_2O.3SiO_2$) und zwar unter gleichen Umständen um so intensiver, je reicher das Erz an Kobaltoxydul. Die Schönheit der Farbe hängt von der Anwesenheit fremder Metalloxyde ab, welche sich im Kaliumsilicat ebenfalls lösen und den blauen Farbenton störend beeinflussen.

Nickeloxydul, am schädlichsten, erzeugt einen sehr ungern gesehenen Stich ins Röthliche oder Violette; Eisenoxydul färbt in geringen Mengen grünlich, Eisenoxyd nur wenig, desgleichen Wismuthoxyd, Bleioxyd und Manganoxydul; Manganoxyd violett; Kupferoxyd grün; Kupferoxydul roth; Mangan- und Eisenoxydul zusammen heben ihre färbende Kraft auf.

Beim Rösten arsenicirter und geschwefelter Kobalterze oxydiren sich die einzelnen Metalle grossentheils nach einander, am frühesten Kobalt, so dass es darauf ankommt, die Röstung der Erze so zu leiten, dass sich nur Kobaltoxydul erzeugt, welches beim Schmelzen mit Kieselsäure und Potasche schöngefärbte Smalte giebt, die fremden Metalle aber sich nicht oxydiren, sondern an Arsen oder Schwefel gebunden bleiben und Kobaltspeise geben.

Da beim Rösten der genannten Arsen- und Schwefelmetalle zuerst Kobalt, dann ein Theil Eisen und Wismuth sich früher oxydirt als Kupfer und Nickel, so darf man Kupfer und Nickel enthaltende Erze nicht zu stark, am allerwenigsten todtrösten, während dieses mit ganz reinen oder nur eisenhaltigen Erzen geschehen kann, indem letzteren Falles dann wenig färbendes Eisenoxyd entsteht. Bei zu schwacher Röstung unreiner Erze erzeugt sich zwar eine schöne Smalte, aber es geht viel Kobalt in der Speise verloren.

Zweck der Proben.

Die Smalteproben bezwecken nun entweder a) die Ermittelung der tingirenden Kraft eines Farbegutes (Probe auf Intensität

der Farbe) oder b) den Röstgrad zu erfahren, welcher dem Erze behufs Erzielung eines reinen Farbentones gegeben werden muss (Probe auf den Farbenton), oder c) wie viel von einem bereits bekannten Probirgute zu nehmen ist, um eine bestimmte Farbennüance zu erzielen.

Verfahren. Mehrmaliges Abwägen je nach der Reichhaltigkeit des Erzes von 25—100 Pfund (1—5 g), Abrösten der einzelnen Posten verschieden lange (z. B. die erste $^1/_4$ Stunde, die folgenden immer 10—15 Minuten länger), während eine Probe ungeröstet bleibt; Theilung jeder Probe in zwei gleiche Gewichtstheile, von denen der eine mit Flüssen auf den Farbenton, der andere damit auf die Intensität der Farbe geprüft wird.

Farbentonprobe. A) Probe auf den Farbenton. Mengen jeder Probe mit dem dreifachen Gewichte eisen- und manganfreien Quarzes und so viel gereinigter Potasche, als die Hälfte des Gewichtes von Erz und Quarz beträgt, Schmelzen des Gemenges entweder in besonderen flachen Scherben von feuerfestem weissen Thon (Smaltescherben) oder z. B. in kleinen Oberharzer Bleischerben (Fig. 39, S. 29) in der so stark als möglich geheizten Muffel (Fig. 25, S. 21) bis zur Entstehung eines vollständig homogenen Glases (4 Stunden und länger), Auszwicken einer Probe aus der flüssigen Masse mit einer Zange, Abkühlen in Wasser, Zerstossen der getrockneten Masse in einem blanken Stahlmörser, um eckige Körner zu erhalten (zerriebene Smalte erscheint leicht schmutzig), Sieben auf weisses Papier und Beurtheilung ohne Rücksicht auf Intensität, bei welchem Röstgrade der schönste Farbenton erfolgt ist.

Farbenintensitätsprobe. B) Probe auf Intensität. Schmelzen des Probirgutes mit verschiedenen Mengen Quarz (z. B. dem 1—10fachen) und der Hälfte von beiden Potasche auf homogenes Kobaltglas in vorhinniger Weise (S. 98) und zwar Anwendung bei 1—2sandigen Proben gewöhnlich von 50 Pfund (2.5 g), bei mehrsandigen von 25 Pfund (1.25 g) Probirgut, damit der Tiegel nicht zu voll wird; zu viel Sand erschwert das Schmelzen, zu viel Kali giebt schmierige Farben. Nehmen einer Zwickprobe, Trocknen, Zerstossen, Sieben oder Schlämmen derselben in Spitzgläsern (Fig. 3, S. 7) und Vergleichung der Farbe (das Aufsmusterlegen) mit einem vorliegenden Muster dem Korne und der Farbe nach, indem man etwas von dem Muster auf einem Brette mit einem Messer eben streicht, eine erbsengrosse Partie der zu vergleichenden Probe daraufthut und dieselbe ins Grundmuster eindrückt, wo dann ein geübtes Auge in einem hellen, nicht direct von der Sonne beschienenen Zimmer, im reflectirten Lichte erkennt, ob die Probe mit dem Muster an Farbe, Ton und Korn übereinstimmt oder nicht. Ist dieses der Fall, so macht man noch dadurch einen bestätigenden Versuch, dass man in die Probe von dem Grundmuster etwas eindrückt, wo dann dasselbe Verhalten eintreten muss, indem man das Korn in beiden Fällen mit der Loupe untersucht.

Vorsichtsmaassregeln. Da feuchte Smalte dunkler erscheint als trockne, so müssen Muster und Probe vor Anstellung der Untersuchung 6—8 Stunden an einem etwas feuchten Orte offen neben einander stehen. Es nimmt auch die Intensität der Farbe mit dem Gröberwerden des Glases zu, und gehören deshalb ein sehr geübtes Auge und

eine erfahrene Hand dazu, der Zwickprobe durch obige Zubereitung gleiche Korngrösse mit dem vorliegenden Muster zu geben. Fällt die Probe gegen das Muster zu licht aus, so muss sie mit einer grösseren Erzmenge wiederholt werden, und umgekehrt. Trifft man das Farbenmuster nicht ganz genau, so hilft man sich bei der Fabrikation mit Versetzen des Productes mit helleren oder dunkleren Smaltesorten gleicher Korngrösse. Ein Erz ist um so werthvoller, je mehr Sand es zur Hervorbringung einer gewissen Farbenintensität bedarf.

VIII. Zink. (K. Pr. 369.)

Erze.

45. Erze. Zinkspath, $ZnCO_3$ mit 52 Zn; Kieselgalmei, $Zn_2SiO_4 + 3H_2O$ mit 53.7 Zn; Willemit, Zn_2SiO_4 mit 58.1 Zn; Zinkblüthe, $Zn_3CO_5 + 2H_2O$ mit 57.1 Zn; Zinkblende, ZnS mit 67.01 Zn; Rothzinkerz, ZnO mit 80.24 Zn; Franklinit, $(Zn, Fe)(Fe_2, Mn_2)O_4$ mit 21 Zn.

Werth der Proben.

46. Trockne Proben. Dieselben sind ungenau, geben aber Aufschluss über die Qualität des aus einem Erze zu erwartenden Metalles (Destillationsprobe) oder den Zinkgehalt ungefähr und für manche Zwecke hinreichend genau an (indirecte Probe).

Verfahren.

A) Destillationsprobe: Erhitzen eines Gemenges von 400 bis 500 g zerkleintem Probirgute mit 80—100 Proc. Kohlenpulver und bei Kieselgalmei mit 80—100 g Potasche oder calcinirter Soda in einer feuerfesten Thonretorte in einem scharf ziehenden Windofen (Fig. 30, S. 24) oder einer Probiresse (S. 25), wobei der Retortenhals etwa 10 cm hervorragt, in welchem mittelst Lutums eine etwa 30 cm lange, von Aussen durch feuchte Lappen zu kühlende Glas- oder Porzellanröhre befestigt wird, an deren Ende brennende Gase und Dämpfe entweichen, während sich das überdestillirende Zink im Gemenge mit Oxyd meist im Retortenhalse, weniger in der Porzellanröhre ansetzt; beim Nachlassen der Flamme öfteres Aufstockeln der Röhre und des Retortenhalses mit einem Eisendrahte. Nach mehrstündiger Weissgluth und nach völligem Aufhören der Flamme Herausnehmen der Retorte, Erkaltenlassen, Herauskratzen des metallischen Zinks aus dem Retortenhalse und der Röhre, Schmelzen desselben in einem Tiegel mit schwarzem Flusse und Kochsalzdecke, Ausgiessen zu einem Barren u. s. w. und Wägen; vorsichtiges Zerschlagen der Retorte, Sammeln aller noch Zink oder Zinkoxyd enthaltenden Theile, Lösen derselben wenn erforderlich von den Retortenscherben weg in einer Porzellanschale in Salpetersäure, Filtriren, Abdampfen zur Trockne, Glühen des Rückstandes, Berechnen des Zinkgehaltes aus dem entstandenen Zinkoxyde mit 80.24 Proc. Zink und Zurechnen desselben zu dem metallischen Zink.

Verfahren.

B) Indirecte Probe: Erhitzen von 1 Probircentner (5 g) Zinkblende in einem bedeckten Bleischerben (Fig. 39, S. 29) unter der Muffel zur Entfernung flüchtiger Substanzen, Wägen nach dem Erkalten, Wiederholung des Glühens bis zur Erzielung constanten Gewichtes; Mengen des genau gewogenen feuerbeständigen Rückstandes mit 60 Pfund (3 g) rostfreier Eisenfeile und 50 Pfund (2.5 g)

gaarer Holzkohlen-Eisenhohofenschlacke, Einbringen des Gemenges in eine mit Kohle ausgefütterte Eisentute (Fig. 43, S. 30), Bedecken mit 50 Pfund (2.5 g) Hohofenschlacke, Ausfüllen des Raumes darüber mit Kohlenstaub, Auflutiren eines nicht dicht schliessenden Deckels und Erhitzen während $^3/_4$—1 Stunde in Weissgluth im Wind- oder Gebläseofen, wobei Schwefeleisen unter Verflüchtigung von Zink entsteht und die erdigen Bestandtheile mit der Hohofenschlacke zusammenschmelzen; nach dem Erkalten Wägen des aus sprödem Leche und Schlacke bestehenden Königs, Abziehen seines Gewichtes von dem des feuerbeständigen Blenderückstandes + 60 Pfund (3 g) Eisenfeile + 100 Pfund (5 g) Schlacke, wo dann die Differenz den Zinkgehalt um so genauer angiebt, je weniger Verbindungen von Metallen in der Blende waren, die unter Verflüchtigung der Metalle (Antimon, Blei, Wismuth u. s. w.) vom Eisen abgeschieden werden.

Werth. **47. Nasse Proben.** [1]) Man wendet sowohl gewichts- als maassanalytische Methoden an, welche letzteren, zwar etwas ungenauer, doch für die Praxis in vielen Fällen anwendbar sind.

A) Gewichtsanalytische Proben.

Verfahren. 1. Zinksulfürprobe. [2]) Auflösen von 1 g mehlfeiner, in einer Glasröhre mit eingeriebenem Stöpsel bei 100° C. getrockneter Probesubstanz in einem langhalsigen Kolben in Salpetersäure, Wegkochen jeder Spur von salpetriger Säure und starkes Eindampfen der Flüssigkeit, Zusatz von 30 ccm Salpetersäure und etwa 200 ccm Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoff ohne vorherige Filtration, nunmehr Abfiltriren des Ganzen (Schwefelmetalle, Quarz u. s. w.), Auswaschen, Stellen eines Lösekolbens unter den Trichter, Behandeln des Filterinhaltes mit heisser nicht zu concentrirter Salpetersäure, Durchstossen des Filters, Abspritzen des Ungelösten in den Kolben, Auswaschen des Filters, starkes Einkochen der Flüssigkeit, Zusatz von Wasser und 30 ccm Salpetersäure, abermalige Fällung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Zusatz des noch zinkhaltigen Filtrates zur Hauptzinkflüssigkeit; Kochen des Gesammtfiltrates in einem langhalsigen Kolben bis fast zur Trockne zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und, unter Zusatz von Kalium chlorat, zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls, Uebersättigen mit reinem Ammoniak, Abfiltriren des Eisenniederschlages, Auswaschen und Lösen desselben in heisser mässig starker Salpetersäure, abermaliges Fällen mit Ammoniak zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes, Filtriren durch das nämliche Filter und noch 1—2malige Wiederholung dieser Manipulationen; Ansäuern des gemeinschaftlichen Filtrates mit Essigsäure, Verdünnen auf mindestens 2 l, Einleiten von Schwefelwasserstoff (bei Abwesenheit von Nickel und Kobalt), Stehenlassen 24 Stunden, Abgiessen der klaren Flüssigkeit auf ein Filter, zuletzt Aufgiessen des Schwefelzinks, Ausspülen des Glases mit Schwefelwasserstoffwasser, Auswaschen des Niederschlages damit, mit etwas Ammoniumacetat versetzt, Uebersättigen des Filtrates vom Schwefelzink mit Ammoniak, Stehenlassen im bedeckten Glase mindestens 24 Stunden, um zu sehen, ob sich noch Schwefelzink abscheidet, Trocknen des Filters,

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 148, 173 (Laur). 2) Preuss. Ztschr. 25, 266 (Hampe).

vorsichtiges Abreiben des Schwefelzinks davon bei gänzlich verschlossenem Filter, Erhitzen des Schwefelzinks nebst Filterasche im Rose'schen Tiegel (Fig. 52, S. 57) mit etwas destillirtem Schwefel, so dass Frittung eintritt, dann in einem Strome trocknen Wasserstoffes, bis zwei Wägungen übereinstimmen (Zn S = 67.01 Zn).

Salzsäure ist als Lösungsmittel zu verwerfen, weil dann wegen sich bildenden Salmiaks beim Erhitzen im Wasserstoffstrome Chlorzink sich verflüchtigen würde. Die Sulfürprobe ist sehr genau.

Verfahren. 2. Zinkoxydprobe. Auflösen von 1 g Erz in Königswasser, Zusatz von überschüssigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, wobei Zink (und Kupfer) in Lösung gehen, nochmaliges Lösen des entstandenen Niederschlages (Eisen, Blei u. s. w.) Fällen und mit Ammoniak zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes, Ausfällen von Zink (und Kupfer) aus dem Filtrate durch Schwefelnatrium, Filtriren, Weglösen des Schwefelzinks vom Schwefelkupfer auf dem Filter durch verdünnte Salzsäure, Auswaschen des zurückbleibenden Schwefelkupfers, Fällen des Zinks in dem kochenden Filtrate durch kohlensaures Natron, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen des Zinkoxydes mit 80.24 Proc. Zink. Auch kann man das Zink aus dem neutralisirten Filtrate vom Schwefelkupfer durch Schwefelnatrium fällen und als Schwefelzink bestimmen (S. 100). Diese Probe ist weniger genau als die vorhergehende.

Verfahren. 3. Galvanische Probe[1]) nach Beilstein und Jawein: Auflösen von 0.5—1 g Erz in Salpetersäure oder Schwefelsäure, Zusatz von Natronlauge bis zur Entstehung eines Niederschlages, allmählicher Zusatz von Cyankaliumlösung bis zur klaren Lösung, Eintauchen der Platinelektroden (S. 55) in die Flüssigkeit, Durchleiten eines Stromes von 4 Bunsen'schen Elementen (Zinkcylinder von 15.5 cm Höhe und die Kohle in Salpetersäure eintauchend, wobei stündlich 0.1 g Zink gefällt wird), Eintauchen des die Lösung enthaltenden Becherglases in eine Schale mit Wasser, falls sich bei wenig Flüssigkeit dieselbe nach dem Einleiten des elektrischen Stromes stark erhitzen sollte, nach muthmasslich beendigter Fällung Ausheben der Elektroden aus der Lösung, Abwaschen des Zinks mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether und Trocknen im Exsiccator; nach dem Wägen Weglösen des Zinks vom Platin mit Salz- oder Salpetersäure und Wiedereinbringen der Elektroden in die Flüssigkeit zur Untersuchung derselben auf einen Zinkrückhalt. Nach Entfernung des Zinks auf den Elektroden wahrnehmbare schwarze Flecke rühren von feinzertheiltem Platin her.

Bei einem Kupfergehalte (z. B. Messing) Auflösen in Salpetersäure, Verdunsten der Lösung zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und elektrolytische Fällung des Kupfers (S. 55) aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung, wobei Blei sich als Superoxyd an der Platinspirale ansetzt, dann Fällung des Zinks in obiger Weise.

B) Volumetrische Probe. (K. Pr. 375.) Von den empfohlenen Proben ist besonders

---

1) Liebig's Jahresber. 1865, S. 686 (Luckow). Fresen. Ztschr. 15, 303 (Whrigtson); ebend. 16, 469 (Parodi und Mascazzini). B. u. h. Ztg. 1878, S. 26 (Riche). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, No. 5, S. 446 (Beilstein und Jawein).

Werth der Probe.

1. die Schaffner'sche Schwefelnatriumprobe [1]) in Anwendung gekommen, welche, auf der Ausfällung des Zinkes in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatrium beruhend, — wobei Schwärzung von Eisenoxydhydrat die beendigte Fällung anzeigt — unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln eine Genauigkeit bis zu 0.5 Proc. zulässt. Die Anwesenheit in Ammoniak löslicher Metalle (Kupfer und Mangan, selten kommen Nickel und Kobalt vor) bedingt Modificationen.

Verfahren.

Auflösen von 0.5 g oxydischen Erzen (Zinkspath, Kieselgalmei) mit über 35 Proc. Zink, sonst von mehr Erz in erhitzter Salzsäure, Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Oxydation des Eisens, dann Uebersättigen mit Ammoniak; oder Lösen von Zinkblende roh oder geröstet in Königswasser, Eindampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser. Bei der häufigen Anwesenheit von Kupfer (auch Blei, Antimon u. s. w.) Fällen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Verdunsten des Gases durch Kochen, Zusatz von 10 ccm Königswasser (auch wohl von Chlorwasser oder einigen Tropfen Brom zur sauren Lösung oder von Chamäleon bis zur schwachrothen Färbung zur ammoniakalischen Lösung und 1 Stunde stehen lassen) zur höheren Oxydation von Eisen und Mangan (bei Eisen allein genügt ein Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat), welche dann bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak als Hydroxyde gefällt werden, während sich Zink auflöst; nochmaliges Lösen der Hydroxyde in Salzsäure und Fällen mit überschüssigem Ammoniak zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes, Verdünnen beider vereinigter Filtrate (bei Anwendung von 5 g Erz auf 500 ccm, bei 0.5 g auf 175—225 ccm), Entnahme von 50 ccm Flüssigkeit in ein Becherglas, Eintröpfeln von 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung von der unten angegebenen Concentration in 1 ccm Ammoniak in einem Porzellantiegel, nach 1 Minute vorsichtiges Spülen des ringförmigen Eisenhydroxydes in das Becherglas, welches sich darin zu Boden begiebt, und Zusatz von titrirter Schwefelnatriumlösung (1 ccm = 0.008—0.009 g Zink) unter stetem vorsichtigen Umschwenken, so dass die Flocken am Boden bleiben, bis dieselben eine Missfarbe zeigen, sich bräunen, wo dann alles Zink ausgefällt ist. [2])

Indicatoren.

Zur Erkennung des Reactionsendes, als Indicatoren, sind noch empfohlen, ohne jedoch das Eisenhydroxyd verdrängt zu haben: mit Eisenchlorid getränktes Porzellan (Barreswill) oder Papier (Streng), welche (letzteres durch einen Platindraht beschwert) auf den Boden des Becherglases gelegt werden; Tupfproben mit Nickelchlorür (Küntzel), Kobaltchlorür (Deus), alkalischer Lösung von Bleitartrat (F. Mohr), mit Bleizucker getränktes und dann mit Ammoniumcarbonat behandeltes Fliesspapier (Fresenius), Nitroprussidnatrium (C. Mohr), geleimtes, mit Bleiweiss überzogenes Papier, sogenanntes Polkapapier (Schott), über welches man filtrirte Flüssigkeitstropfen laufen lässt.

Vorsichtsmaassregeln.

Zum Gelingen der Probe ist zu beachten:

a) Dass die Menge des zugesetzten Eisenhydroxydes nicht zu sehr schwankt und dasselbe eine thunlichst gleichbleibende Cohärenz zeigt, dadurch zu erzielen, dass man 3 g Claviersaiten-

1) B. u. h. Ztg. 1856, S. 231, 306; 1857, S. 60 (Schaffner); 1876, S. 148, 174 (Laur), S. 225 (Thum), S. 304 (Tobler). Journ. f. prakt. Chem. 88, 486 (Küntzel). Fresen. Ztschr. 1870, S. 465 (Deus); 1871, S. 209 (Schott). Mohr, Titrirmethode 1874, S. 466 (F. Mohr). Dingl. 148, 115 (C. Mohr). Preuss. Ztschr., Bd. 25 (Hampe). Berggeist 1874, No. 3 (Altenberger Pr.). Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1879, No. 3, S. 270 (Aarland). 2) Zweckmässig ist ein Stativ mit drei Büretten resp. für Zink-, Schwefelnatrium- und Eisenchloridlösung (Altenberg).

draht in Königswasser löst, auf 100 ccm verdünnt und von der Lösung immer die nämliche Tropfenzahl (1—2 Tropfen) z. B. aus einer Bürette in 1 ccm unverdünntes Ammoniak tröpfelt (S. 102), wo man dann nach etwa 1 Minute den entstandenen ringförmigen Klumpen von Eisenhydroxyd in die zu titrirende Flüssigkeit spülen kann.

b) Dass zum Ausfällen des Zinks immer derselbe Farbenton des Eisenhydroxydes gewählt wird, weil bei verschiedenen Tönen die Mengen des zu ihrer Hervorbringung verbrauchten Schwefelnatriums schwanken.

c) Dass die Flüssigkeitsmenge, in welcher beim Titriren das überschüssig zugesetzte Schwefelnatrium vertheilt ist, einen wesentlichen Einfluss bezüglich dessen Wirkung auf das Eisenhydroxyd ausübt, indem mit dem Geringerwerden der Flüssigkeitsmenge um so weniger überschüssiges Schwefelnatrium zur Schwärzung des Eisenhydroxydes ausreicht.

Zur Berücksichtigung dieses Umstandes wird nach Tobler auf den Werken der Vieille Montagne am Schlusse der Titrirung das Volum der Flüssigkeit gemessen und für je 100 ccm desselben die verbrauchte Schwefelnatriummenge um 0.7 und 0.5 ccm vermindert, bei einem Titer derselben von 0.008—0.009 g Zink auf 1 ccm. Nach Thum lässt sich diese Correction vermeiden, wenn man, was vorzuziehen, vor dem Titriren sämmtliche Flüssigkeiten auf ein stets gleiches Volum bringt, für die Titerstellung so viel Zink anwendet, als dem mittleren Gehalte und dem angewandten Quantum Zinkerze entspricht, dieses Zink löst, auf ein der Erzlösung gleiches Volum bringt und davon den Titer nimmt, unter welchen Umständen die zur Titerbestimmung und zu den Analysen verbrauchten Schwefelnatriummengen nicht wesentlich verschieden sein können, mithin auch die Flüssigkeitsmengen nach der Titration fast gleich sein müssen, in Folge dessen Fehler wegen Verschiedenheit der Volumina ausgeschlossen sind.

d) Dass es für den Erfolg einerlei ist, ob das Eisenhydroxyd zu Anfang oder gegen Ende der Titrirung eingeführt wird, wenn man nur immer dasselbe Verfahren beobachtet; auch hat ein Erwärmen der Flüssigkeit nur geringen Einfluss.

e) Dass die störend wirkenden Beimengungen beseitigt werden, von denen sich Kupfer, Silber, Kadmium, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Arsen und Antimon, in geringer Menge auch Blei in Ammoniak lösen, welches letztere nach der Fällung durch Ammoniak als Carbonat, Sulfat und basisches Chlorid oder Oxydsalz vorhanden sein kann, von welchen sich letztere beiden am meisten in Ammoniak und seinen Salzen lösen; am häufigsten kommen Kupfer, Blei, Mangan und Eisen vor.

Kupfer ist nebst Kadmium, Silber, Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen; ist nicht viel davon vorhanden, so kann man dasselbe nach der Heine'schen colorimetrischen Probe (S. 61) bestimmen, ungeachtet der blauen Färbung der ammoniakalischen Zinkflüssigkeit mit Schwefelnatrium titriren und den Gesammtverbrauch daran um das dem gefundnen Kupfergehalte entsprechende Volum reduciren. Mangan, am wenigsten zu fürchten und leicht durch obige Mittel (S. 102) zu entfernen, schwefelt sich erst nach dem Eisenoxydhydrat und kann der Zinkgehalt richtig bestimmt werden, wenn die beginnende Schwärzung des Eisenhydroxydes als Endreaction angenommen wird, nicht aber das vollständige Schwarzwerden; es ist jedoch immer vorzuziehen, bei einem merklichen Mangangehalte, welcher sich meist daran zu erkennen giebt, dass eine concentrirte saure Lösung beim Verdünnen ihre ursprünglich dunkle Farbe auffallend verliert, denselben auszufällen. Blei entfernt man durch Schwefelwasserstoff mit dem

Kupfer oder durch Eintrocknen der mit Säuren aufgeschlossenen Substanz mit Schwefelsäure, Wiederaufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure, Abfiltriren des Bleisulfates u. s. w. Bei einem Eisengehalte über 5 Proc. ist stets ein nochmaliges Auflösen des ammoniakalischen Niederschlages vorzunehmen. Organische Substanzen, zuweilen in überseeischen Zinkerzen vorkommend, sind durch Glühen derselben bei Luftzutritt zu zerstören, weil sie sonst leicht Eisenoxyd zu Oxydul reduciren können, welches sich etwas in Ammoniak löst und Schwefelnatrium zersetzt.

f) Dass das zur Titerstellung anzuwendende Zink hinreichend rein ist.

Reinigung guten Handelszinks durch etwa $^1/_4$ Stunde langes Geschmolzenhalten von 50 g im Porzellantiegel über der Lampe, Polen mit einem Holzspane, Abstreichen der Oxydschicht, Ausgiessen nach einigen Minuten der Hälfte des Metalles in einen andern Tiegel, Vornahme derselben Operationen, Wiederabgiessen der Hälfte und noch mehrmalige Wiederholung dieser Manipulationen, Tröpfeln des Zinks auf eine kalte Zinkplatte mit oxydfreier Oberfläche, so dass jeder Tropfen eine leichtzerbrechliche kleine dünne Scheibe bildet, Aufbewahren unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium. Sehr rein ist das amerikanische Passaic-Zink.

g) Dass gleichmässiges Licht beim Titriren zur richtigen Beobachtung der Eisenfärbung vorhanden ist, am besten durch Anbringung von Zeichnenleinwand oder Seidenpapier vor dem Fenster (Altenberg).

Theorie. 2. Ferrocyankaliumprobe. [1]) Ausfällen des Zinks aus saurer Lösung durch Eisenkaliumcyanür und Anwendung von Uransalz als Indicator, welches mit letzterem nach der Zinkfällung bei einer Tupfprobe auf Porzellan einen braunen Fleck giebt.

Verfahren. Auflösen von 1 Probircentner (5 g) Erz in Königswasser, Eindampfen, Zusatz überschüssiger Salzsäure, Fällen des Kupfers u. s. w. mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Kochen des Filtrates, Oxydiren des Eisenoxyduls durch Kaliumchlorat, Zusatz von Ammoniak, Filtriren von Eisenoxyd und Thonerde, nochmaliges Auflösen und Fällen, Neutralisiren des Filtrates mit Salzsäure, dann weiterer Zusatz von 10 bis 15 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew., Titriren mit der Ferrocyankaliumlösung (1 ccm = 0.01 g Zink) bis zum Entstehen des ersten bräunlichen Fleckes mit der Uranlösung-Tupfprobe.

Verfahren. 3. Volumetrische Probe von Schober: [2]) Fällen des Zinks durch eine alkalische Sulfidlösung, Zersetzung der überschüssig angewendeten Menge des Sulfides durch Silberlösung und zuletzt Bestimmung der unzersetzt gebliebenen Quantität der im Ueberschusse zugefügten Silberlösung durch Rhodanammonium nach Volhard's Verfahren (S. 76).

IX. Cadmium.

Erze. **48. Erze.** Seltener als selbstständiges Erz (Greenockit Cd S mit 77.6 Cd), als in Galmei und Zinkblende.

Verfahren. **49. Galvanische Probe.** [3]) Fällen von Schwefelcadmium durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Auflösen desselben (oder auch von Cadmiumoxyd) in Salpetersäure, Abstumpfen der freien Säure mit

1) Dingl. 195, 260 (Galletti). Fresen. Ztschr. 1875, S. 189, 343 (Lyte und Galletti); 1874, S. 379 (Fahlberg). Dingl. 190, 229 (Renard); 190, 395 (Reindl). 2) Oest. Ztschr. 1879, No. 5. 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, No. 7, p. 759.

Kali unter Zusatz von Cyankaliumlösung bis zum Lösen des Niederschlages, Verdünnen mit so viel Wasser, dass in 75 ccm etwa 0.2 g Cadmium, Fällen des letzteren auf den Platinconus (S. 55) mit 3 Bunsen'schen Elementen nach Einstellung des Glases in eine Schale mit kaltem Wasser, Fällung von 80—90 mg Metall in 1 Stunde, Abspülen des hellgrauen Cadmiums mit Wasser, dann mit Alkohol und Einführen in eine erhitzte Platinschale zum Trocknen (S. 56).

X. Zinn. (K. Pr. 380)

50. Erze. Zinnstein SnO_2 mit 78.7 Sn. Erze.

51. Waschprobe für Zinnstein. Kommt in Anwendung zur Untersuchung von Bohrmehl in Gruben, um die Abbauwürdigkeit armer Zinnerze (Zinnzwitter) zu erforschen (Sachsen), oder in Aufbereitungswerkstätten zur Ermittlung der Menge des schmelzwürdigen Gutes, welches sich aus einem Haufwerke Erz erzielen lässt (Cornwall). Spec. Gew. des Zinnsteins = 6.8—7.0. Anwendung.

A) Sächsische Zinnprobe. Schlämmen einer dem Volumen nach genommenen Probe Bohrmehl auf dem Sichertroge (Fig. 4, S. 7). Verfahren.

B) Cornische Waschprobe.[1]) Nehmen von 50 kg Probirgut von verschiedenen Seiten eines Haufwerks, Zerkleinern, inniges Mengen, wieder Probenehmen, Sieben, Trocknen, Abmessen oder Wägen einer Probe (55—56 g), Versetzen auf einer eisernen Schaufel in rotirende, dann von oben nach unten gehende und von Stössen begleitete Bewegung zum Abschlämmen der nicht haltigen Theile, während das Haltige je nach dem specifischen Gewichte an verschiedenen Stellen der Schaufel angehäuft, davon weggenommen, nöthigenfalls geröstet und wieder gewaschen wird. Erfordert viel Uebung. Verfahren.

52. Trockne Proben. Dieselben bezwecken die Reduction des Zinnoxydes (Zinnsäure) und Verschlackung beigemengter Erden durch solvirende Zuschläge. Das Resultat wird hinsichtlich der Genauigkeit beeinträchtigt oder die Probe erschwert durch die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxydes durch Säuren und Basen, durch das schwierige Zusammenfliessen der reducirten Zinntheilchen zu einem Korne und die Anwesenheit von viel Erden und fremden Metallverbindungen, welche resp. eine Verschlackung oder Verunreinigung des Zinnes begünstigen. Theorie.

Das deutsche Verfahren führt zu weniger Verlusten als das englische oder cornwaller. Das höchste Ausbringen giebt die Cyankaliumprobe. Die auf trocknem Wege erfolgenden Zinnkönige müssen auf nassem Wege auf einen Gehalt an Kupfer, Eisen u. s. w. untersucht werden, indem man den König mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. behandelt, Wasser hinzufügt, digerirt, filtrirt, trocknet, glüht und das Zinnoxyd wägt.

A) Deutsche Probe. Inniges Zusammenreiben von 1 Probircentner (5 g) reinem Erze mit 15—20 Pfund (0.75—1 g) Kohlenstaub, Verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1859, S. 358. Muspratt's Chemie 7, 1375.

Einschütten des Gemenges in eine Kupfertute (Fig. 42, S. 30), darauf 2.5—3 Centner (12.5—15 g) kohlereichen schwarzen Fluss oder Potasche mit 50 Proc. Mehl, 20—25 Pfund (1—1.25 g) Boraxglas, Kochsalzdecke, Stückchen Kohle und Aussetzen einer $^3/_4$—1stündigen sehr starken Rothgluth im Windofen (S. 24) oder Muffelofen (S. 21), oder $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde im Gebläseofen (S. 25), Herausnehmen des Tiegels, vollständiges Erkaltenlassen, da das Zinn einen niedrigen Schmelzpunkt hat, Entschlacken, wobei ein einziges zinnweisses, dehnbares, dem Magnete unter Wasser nicht folgendes Korn erfolgen muss, während bei Vertheilung des Zinnes in der Schlacke dieselbe zu schlämmen ist.

Andere Beschickungen: 25 g Erz, 5 g Weinstsin, 20 g Soda und 3 g Kalk gut gemengt und mit einer Decke von Soda und 10 g Borax versehen, Schmelzen und Erhalten während 20 Minuten bei starker Rothgluth im Flusse. Oder für kieselige Erze: 10 g Erz und 10 bis 20 g Flussspath oder Kryolith im Kohlentiegel mit Kohle bedeckt, lutirt und 1 Stunde sehr stark erhitzt; gutes Ausbringen.

Modificationen.

Modificationen werden veranlasst:

1. durch viel erdige Beimengungen (z. B. Zinnzwitter). Schlämmen vor der Reduction (weil namentlich Kieselsäure zur Zinnverschlackung führt) auf einem Sichertrog (Fig. 4, S. 7), in Spitzgläsern (Fig. 3, S. 7) oder in Bechergläsern, wirksam wegen hohen specifischen Gewichtes des Zinnsteins; metallische Beimengungen sind nicht oder nur unvollständig hierbei zu entfernen.

Spec. Gew. von Zinnstein 6.8—7, ged. Wismuth 9.6—9.8. Wolfram 7.2—7.5, Arsenkies 6—6.4, Kupferglanz 5.5—5.8, Schwefelkies 4.9—5.1, Kupferkies 4.1—4.3, Molybdänglanz 4.5—4.6, Magneteisenstein 4.8—5.2, Eisenglanz 6—6.5, Rotheisenstein 4.5—4.6, Zinkblende 3.9—4.2, Quarz 2.65—2.80, Chlorit 2.65—2.85, Schiefer 2.5.

2. Durch fremde Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle. Behandlung

a) entweder des rohen Erzes in Digerirwärme während $^1/_2$ Stunde mit Königswasser, Auswaschen durch Decantiren, Entfernung der abgeschiedenen Wolframsäure aus etwa vorhandenem Wolframerze durch Digeriren während $^1/_2$ Stunde mit Aetzammoniak unter öfterem Umschütteln, Auswaschen durch Decantiren und Trocknen (Levol) [1]), dann Reduction;

b) oder des todtgerösteten Erzes (S. 11) mit Salzsäure so oft, als die Säure nach dem wiederholten Decantiren und Auswaschen des Erzes mit Wasser bei einem neuen Aufgusse in Kochhitze noch gelb erscheint, dann Auswaschen durch Decantiren, Trocknen in der Kochflasche und reducirend-solvirendes Schmelzen wie oben (S. 105).

3. Durch die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxydes, und deshalb

a) inniges Zusammenreiben des Erzes mit Kohlenstaub (S. 105) oder kohlenstoffreicherem schwarzen Flusse, wobei jedoch ein zu grosser Kohlenstoffgehalt die Strengflüssigkeit erhöht.

b) Reduction des Zinnoxydes vor dem reducirend-solvirenden

1) Polyt. Ctrbl. 1857, S. 466.

Schmelzen durch starkes Glühen des Erzes im Gemenge mit $^1/_5$ Holzkohlenpulver in der Tute und dann erst Beschicken wie oben (S. 106).

4. Durch die Entstehung einzelner Zinnkörnchen. Ansammeln derselben in Kupfer unter Bronzebildung (Bronzeprobe) durch Mengen von 1 Centner (5 g) Erz mit 1 Centner (5 g) reinem Kupferoxyde (mit 79.84 Cu), Einthun des Gemenges in eine Kupfertute (Fig. 42, S. 30), Zusatz von 3 Centnern (15 g) schwarzem Flusse nebst 25 Pfund (1.25 g) Boraxglas, Kochsalzdecke, Stückchen Kohle, Erhitzen bei allmählich gesteigerter Temperatur, Aussetzen nach dem Abflammen einer $^3/_4$—1stündigen angehenden Weissglühhitze im Muffelofen (Fig. 25, S. 21) oder Windofen (Fig. 30, S. 24) oder einer $^1/_2$—$^3/_4$stündigen Hitze im Gebläseofen, nach dem Erkalten Ausschlacken des spröden Bronzekönigs, Wägen desselben und Abziehen des im zugesetzten Kupferoxyde enthaltenen Kupfergehaltes, oder bei nicht völlig reinem Kupferoxyde Verschmelzen von 1 Centner (5 g) Kupferoxyd mit obiger Beschickung auf Kupfer und Abziehen des Kupferkorngewichtes von dem Gewichte des Bronzeregulus.

5. Durch Vorhandensein von Zinnoxydsilicat, z. B. in Zinnerzschlacken. Feinreiben von 1—5 Centnern (5—25 g) Schlacke, Absieben des metallischen Zinnes, allmähliches Eintragen des Siebfeinen in die 12—15fache Menge sauren schwefelsauren Kalis, in einem Porzellan- oder Eisentiegel vorher unter der Muffel geschmolzen, Schmelzen bis zum Aufhören der Gasblasen, Aufkochen der Schmelze mit Wasser, Auswaschen mit heissem Wasser und Reduction des Rückstandes wie oben. — Oder: Mengen von 25 g Schlacke mit 10 g Eisenoxyd, 6 g Flussspath und 100 g Kohlenpulver, Erhitzen des Gemenge in einem bedeckten Tiegel allmählich bis zu starker Rothgluth, Erhalten derselben während $^1/_2$ Stunde, dann noch $^1/_2$stündiges Erhitzen bei Weissgluth.

B) Cornische Zinnprobe. Mengen von 50—100 g reichem Zinnsteine mit $^1/_4$ davon Anthracit und etwas Flussspath, Füllen eines grossen Windofens für Eisenproben (z. B. 254 mm breit, 178 mm lang und 380 mm tief) etwa $^2/_3$ hoch mit Cokes, Versetzen derselben in starke Gluth, Hinzuthun einiger kalter Cokes, Einstellen in dieselben und Rothglühendmachen eines Graphittiegels, Herausnehmen des Tiegels, Einschütten der Beschickung mittelst langschnauziger offener Mengkapsel (Fig. 6a, S. 9), Aufsetzen eines Deckels, 20 Minuten langes Schmelzen, Herausnehmen des weissglühenden Tiegels, Entleeren seines Inhalts in eine eiserne Barrenform, Entschlacken, Feinstossen der Schlacke, Sieben derselben durch ein Weissblechsieb mit stecknadelkopfgrossen Löchern, Siebgröbe zu dem Barrenzinne gethan, Siebfeines auf einem Sichertroge (Fig. 4, S. 7) verwaschen, Verwaschenes in einer Schale getrocknet und die drei Zinnpartien zusammen gewogen. — Raffiniren des Barrenzins durch Einschmelzen in einem eisernen Löffel, Abziehen der entstandenen Haut so oft, bis das flüssige Metall bei blanker Oberfläche keine Regenbogenfarben mehr zeigt, Eingiessen in eine Rinne in einer Marmorplatte und Beobachten der Oberfläche und der Biegsamkeit der Stange, indem Blei und Kupfer die Oberfläche

Verfahren.

bei wechselnder Farbe namentlich in der Mitte krystallinisch machen. Ausbringen gegen die Anlage von etwa 10 Proc. zu wenig.

Die cornische Probe ist ungenauer als die deutsche, gewährt aber bei gutem Blicke Resultate, welche mit den im Grossen erhaltenen vergleichbar sind, gestattet namentlich eine Beurtheilung der Qualität des aus einem Erze zu erwartenden Zinnes, um danach mit das Erz zu bezahlen. [1])

Verfahren. C) Levol's Cyankaliumprobe. [2]) Einstampfen einer etwa 12—15 mm dicken Lage gepulverten Cyankaliums in einen geräumigen Porzellan- oder dichten Thontiegel, Hinzuthun eines zusammengeriebenen Gemenges von 5 g Erz mit der 5fachen Menge Cyankalium, Bedecken mit einer schwachen Lage von letzterem, mässiges Erhitzen bis zum Schmelzen, Erhalten während 10 Minuten in stetem Flusse, Aufstossen des Tiegels zur Ansammlung der Körner zu einem Könige, nach dem Erkalten Reinigen desselben von anhaftender Schlacke durch Wasser. Bei einem Kupfer- oder Bleigehalte muss das Erz vor der Reduction durch Behandlung mit Säure davon befreit werden. Dieses ist die genaueste Zinnprobe (auf $^1/_2$ Proc. genau) und schnell auszuführen. — Oder bei einem Kieselsäuregehalte des Erzes: Einthun eines Gemenges von 10 g Erz, 3—8 g Eisenoxyd und 40 g Cyankalium in einen mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegel (Fig. 41, S. 29), Bedecken mit Cyankalium, dann mit Kohlenstaub, Lutiren des Tiegels und Erhitzen $^1/_2$—1 Stunde bei hoher Temperatur.

53. Nasse Proben. Und zwar:

A) Gewichtsanalytische Proben.

Verfahren. 1. Digeriren von 1 g Zinnstein mit verdünntem Königswasser, Auswaschen des Rückstandes durch Decantiren, Trocknen, Schmelzen mit 3 Theilen Schwefel und 3 Theilen Natriumcarbonat, Auslaugen des löslichen Schwefelsalzes (Schwefelnatrium — Schwefelzinn) mit Wasser, Fällen des Schwefelzinns durch Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, Filtriren, Trocknen, Rösten und Wägen des entstandenen Zinnoxydes (Zinnsäure) mit 78.7 Sn. — Oder: Digeriren mit Königswasser $^1/_2$ Stunde lang, Decantiren, Trocknen, Schmelzen mit der 4fachen Menge Aetzkali (letzteres in Wasser gelöst, sehr feingepulverter Zinnstein eingerührt und zur Trockne gebracht) im Silbertiegel, der in einem Thontiegel steht, bei schwacher Rothgluth $^1/_2$ Stunde, Behandlung der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit etwas Salzsäure, Erwärmen, Filtriren, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Auswaschen, Trocknen und Rösten des Schwefelzinnes, zuletzt unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, und Wägen des Zinnoxydes.

Verfahren. 2. Digeriren des Erzes mit Königswasser, Glühen des Rückstandes mit Kohle im Porzellantiegel, Auflösen des reducirten Zinnes in Salzsäure, Fällen des Zinnes (bald in glänzenden Nadeln, bald schuppig, moosartig oder schwammig, je nach dem Verhältnisse von Zinnchlorür zur Säure) durch Zink, in Gestalt eines Knopfes an einem Kupferdrahte in die Flüssigkeit gehängt, Herausnehmen des Zinkknopfes nach Eintritt des von Wasserstoffgas erzeugten schwammigen Zu-

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 261. 2) Journ. f. prakt. Chemie 95, 503.

standes des Zinnes mit demselben, Zusammendrücken des Zinnes in einer Reibschale mit einem Achatpistill, Trocknen und Schmelzen des Zinns mit etwas Stearin zum Korne (Moissenet).[1]) — Oder: Digeriren des Erzes mit Königswasser, Aufschliessen mit Aetzkali und Herstellung einer Zinnchloridlösung in Salzsäure wie oben, Fällen von Zinn durch eine Zinkstange, Waschen und Trocknen des Zinnes, Behandlung desselben mit starker Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Anfeuchten, wenn erkaltet, mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen des Zinnoxydes. Blei und Kupfer werden schon anfangs durch Königswasser oder beim Auflösen des Fällzinnes in Salpetersäure entfernt.

B) Maassanalytische Proben.

1. Jodometrische Proben. Zusatz von einigen Tropfen Jodkalium von beliebigem Gehalte zu der sauren Lösung von Zinnchlorür, dann von verdünntem Stärkekleister, tropfenweises Zufügen einer Lösung von Kaliumbichromat mit 0.02 oder 0.01 g festem Salze in 1 ccm unter Umrühren so lange, bis das ausgeschiedene Jod nicht wieder verschwindet und sich die Stärke blau färbt, wo dann alles Zinnchlorür in Chlorid umgewandelt ist ($3\,SnO + Cr_2O_6 = 3\,SnO_2 + Cr_2O_3$). Empirische Bestimmung der Menge des Chromates, welche von 100 Theilen reinem, in Salzsäure gelösten Zinne zerstört wird (100 Zinn = 83.2 Chromat). Verfahren.

Erhitzen von 1—2 g Zinnstein mit der 4fachen Menge Cyankalium in einer Porzellanschale während 15—20 Minuten, Ausgiessen auf eine eiserne Platte, Behandeln der Masse mit Wasser, Lösen des metallischen Rückstandes (Zinn und Eisen) in Salzsäure, Fällen des Zinnes durch Zink, Wiederauflösen des Zinnes in Salzsäure und Titriren desselben mit Kaliumbichromat bei Gegenwart von Jodkaliumkleister (Hart).[2]) Beispiel.

Genauere Resultate erfolgen nach Lenssen[3]) durch Auflösung von Zinnoxydulsalz, resp. Chlorür, unter Zusatz von Weinsäure oder weinsaurem Kaliumnatrium in Natriumbicarbonat, Zusatz von Stärkekleister zur klaren Lösung und Titriren mit Jodlösung bis zum Eintritte einer blauen Färbung ($SnO + 2\,J + Na_2O = SnO_2 + NaJ$). Darstellung titrirter Jodlösung durch Auflösung von 12.7 g reinem Jod und 20—30 g Jodkalium in 1000 ccm destillirtem Wasser; Auflösen einer abgewogenen Menge reinen Zinnes in Salzsäure, Zusatz von Weinsäure, Uebersättigen mit Natriumbicarbonat, Zusatz von Stärkelösung, dann Jodlösung aus der Bürette bis zum Blauwerden der Flüssigkeit. 2 Atome Jod (254) entsprechen 1 Atom Zinn (118). Diese Probe empfiehlt sich besonders bei kleinen Zinnmengen. Modification.

2. Chamäleonprobe.[4]) Versetzen von 5—10 ccm Zinnchlorürlösung mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid mit freier Salzsäure ($SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2$), Titriren des gebildeten Eisenchlorürs nach Zusatz von Wasser durch Chamäleonlösung bis zum Röthlichwerden der Flüssigkeit (S. 60), deren Titer dadurch be- Oxydationsprobe.

1) B. u. h. Ztg. 1861, S. 170. 2) Dingl. 210, 394. 3) Journ. f. pr. Chem. 78, 200. Mohr, Titrirmethode 1874, S. 311. 4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 261 (Löwenthal und Strohmeyer). Fresen. Ztschr. 1878, S. 495 (Pellet).

stimmt ist, dass man 0.2 g frisch gefälltes Zinn im Kohlensäurestrome in einem Platintiegel in Salzsäure löst, Eisenchlorid im Ueberschusse zugiesst und so lange Chamäleonlösung hinzufügt, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit deutlich färbt. 2 Aeq. Eisen = 1 Aeq. Zinn. Erforderliche Correction wegen erfahrungsmässigen Mehrverbrauchs von Chamäleon zum Eisenchlorür, als zum Zinnchlorür.

XI. Wismuth. (K. Pr. 390.)

Erze. **54. Erze.** Gediegen Wismuth, Wismuthglanz Bi_2S_3 mit 81.25 Bi, Kupferwismutherz $CuBiS_2$ mit 62 Bi und 18.9 Cu, Tellurwismuth Bi_2Te_3 mit 51.94 Bi, Wismuthocher, Bi_2O_3 mit 89.65 Bi u. a.

Werth der Proben. **55. Trockne Proben.** Dieselben sind ungenau wegen Flüchtigkeit des Wismuths und Ansammlung fremder Metalle bei unreinen Erzen in dem spröden Könige, der sich, wie das geschmeidige Blei, nicht von Eisen trennen lässt.

Verfahren. 1. Schwefelfreie Substanzen (gediegenes Wismuth, Tellurwismuth, wismuthhaltige Testasche u. s. w.). Schmelzen von 1 Centner Erz (5 g) mit $2^1/_2$—3fachem schwarzen Flusse oder Potasche und Mehl, 50—100 Pfund (2.5—5 g) Boraxglas und Kochsalzdecke in einer Bleitute (Fig. 42, S. 30) nach dem Abflammen 25—30 Minuten in der Muffel bei nicht zu hoher Temperatur. — Oder: Erhitzen von 10—20 g Substanz mit der $2^1/_2$—3fachen Menge Boraxglas, gleichem Gewichte Soda und 5—10 g Cyankalium bei Kochsalzdecke. Blei, Zinn und Kupfer gehen theilweise ins Wismuth und müssen auf nassem Wege daraus entfernt werden.

Verfahren. 2. Geschwefelte Wismutherze. Bedecken von 1 Centner (5 g) Erz mit 25—30 Pfund (1.25—1.5 g) dickem Eisendrahte und 50—200 Pfund (2.5—10 g) feinen Silberschnitzeln in einer Bleitute mit dem $2^1/_2$—3fachen schwarzen Fluss oder Potasche und Mehl, darauf 30—50 Pfund (1.5—2.5 g) Borax, Kochsalzdecke und Schmelzen nach Art einer Bleiprobe (S. 41), wo dann die hinreichend geschmeidige Silberwismuthlegirung sich vom Eisen trennen lässt und nach Abzug des Silbers der Wismuthgehalt sich ergiebt. Ein Arsengehalt ist durch vorheriges Glühen bei Luftabschluss, Antimon bei Luftzutritt zu entfernen; Blei geht ins Wismuth und Kupfer wird, wenn nicht zu viel vorhanden, verschlackt.

Beispiele. Joachimsthal: Schmelzen von 1 Centner (5 g) Erz mit 40 Pfund Soda (2 g) und 25 Pfund (1.25 g) Eisendrehspähnen bei einer Kochsalzdecke, Auflösen des erfolgenden bleiischen Königs in Salpetersäure, Abscheidung des Bleies nach der später zu erwähnenden Patera'schen Methode als Chlorblei oder als Metall aus schwachsaurer Lösung mittelst eines Bleistreifens. — Tamm's Verfahren: Schmelzen kupferfreier Erze mit einem Flusse aus 2 Theilen Potasche oder Soda und 1 Theile Kochsalz unter Zusatz von etwas Cyankalium; von kupferhaltigen Erzen 3 Theile mit 5 Theilen Potasche oder Soda, 2 Theilen Kochsalz, 1 Theil Holzkohlenpulver und 2 Theilen Schwefelblumen, wobei sich das Wismuth (bei etwa 8 Proc. Verlust) mit wenig Kupfer abscheidet und letzteres meist als Schwefelmetall in die Schlacke geht. Anwesenheit von Eisen erzeugt kupferreicheres

Wismuth; Antimon und Arsen, sowie auch zum Theil Blei, gehen in die Schlacke. — Rose schmilzt das Erz mit der 5fachen Menge Cyankalium in einem Porzellantiegel, wäscht die erfolgenden Metallkörner rasch mit Wasser, dann mit wässrigem Alkohol aus und wiegt. Es darf beim Schmelzen kein schwarzes Pulver von Schwefelwismuth zurückbleiben.

56. Nasse Proben. Während die empfohlenen maassanalytischen Methoden[1]) keine praktische Bedeutung haben, sind auch die gewichtsanalytischen Methoden meist complicirt und beschränken sich die brauchbaren docimastischen Proben meist nur auf eine Abscheidung des Wismuths von Blei. Werth der Proben.

A) Erzprobe. Auflösen von 2—3 g in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne, Zufügen von etwas Schwefelsäure, Umrühren, Eindampfen zur Trockne, Auflösen in Wasser, Filtriren, Fällen des Filtrates mit einem Ueberschusse von Ammoniumcarbonat, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen, Wägen des Oxydes mit 89.65 Proc. Wismuth. Verfahren.

B) Trennung von Wismuth und Blei.

1. Nach Patera. Auflösen in Salpetersäure, starkes Verdünnen mit Wasser, wobei aber keine Trübung entstehen darf, Fällen des Wismuths durch einen blanken Bleistreifen aus der schwach sauren Lösung, Entfernen des pulverigen schwarzen Wismuths davon, Aussüssen desselben mit Wasser und Alkohol, Trocknen bei höchstens 120° C. und Wägen. — Oder: Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure zur verdünnten salpetersauren Lösung, dann von starkem Weingeiste, Abfiltriren des Chlorsilbers und Chlorbleies, Fällen des Wismuths aus dem Filtrate durch kohlensaures Ammoniak, Aussüssen des Carbonates, Trocknen, Glühen, Wägen des Oxydes (Bi_2O_3 mit 89.65 Bi). Verfahren.

Zur Bestimmung des Blei- und Silbergehaltes: Wägen der Chlormetalle beider auf einem gewogenen Filter, Abtreiben, Umrechnung des Silbers auf Chlorsilber, Abziehen des Gehaltes von dem Gewichte beider Chloride und Berechnung des Bleies aus dem aus der Differenz sich ergebenden Chlorblei; Kupfer durch Eindampfen des ammoniakalischen Filtrates mit Schwefelsäure zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser und Fällen des Kupfers durch Eisen oder Zink (S. 52).

2. Nach Ullgreen. Fällen der salpetersauren Bleiwismuthlösung mit kohlensaurem Ammoniak, Lösen des Blei- und Wismuthcarbonates in Essigsäure, Fällen des Wismuths mit einem blanken Bleistreifen in einem gut verschlossenen Gefässe, Filtriren, Auswaschen, Lösen in Salpetersäure, Eindampfen der Masse zur Trockne und Erhitzen, wobei Wismuthoxyd zurückbleibt (S. 111). Verfahren.

Zinnoxyd (auch antimonige Säure) bleibt bei Auflösung der Legirung in Salpetersäure zurück; alsdann Auswässern des Rückstandes mit Weingeist, Trocknen und Wägen; Niederschlagen von Blei und Wismuth aus dem Filtrate durch kohlensaures Ammoniak (s. oben), und aus dem Filtrate wie oben (S. 111) das Kupfer.

---

1) Fleischer, Titrirmethode 1876, S. 87. Muir in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 2051. Buisson in Fresen. Ztschr. 1874, S. 61. Pearson in Mitchell's pract. Assaying 1868, S. 643.

XII. Quecksilber. (K. Pr. 396.)

Erze. **57. Erze.** Zinnober HgS mit 86.2 Hg, Ged. Quecksilber, Fahlerze mit 0.5—17 Proc. Hg.

Theorie. **58. Trockne Proben.** Dieselben bezwecken durch Erhitzen der Erze in Retorten, Röhren oder Tiegeln die Bindung des Schwefels durch Zuschläge (Alkalien, Eisen, Kalk) oder dessen Oxydation durch solche (Bleioxyd) und die Condensation der entbundenen Quecksilberdämpfe zu flüssigem Quecksilber, welches entweder für sich oder, meist genauer, an Gold gebunden gewogen wird. Auf Hüttenwerken, wo viele Proben zu machen sind, sind wohl für diesen Zweck kleine Destilliröfen [1]) vorhanden. — Die trocknen Proben haben durch einfache nasse Proben [2]) trotz ihrer Mängel noch nicht ersetzt werden können.

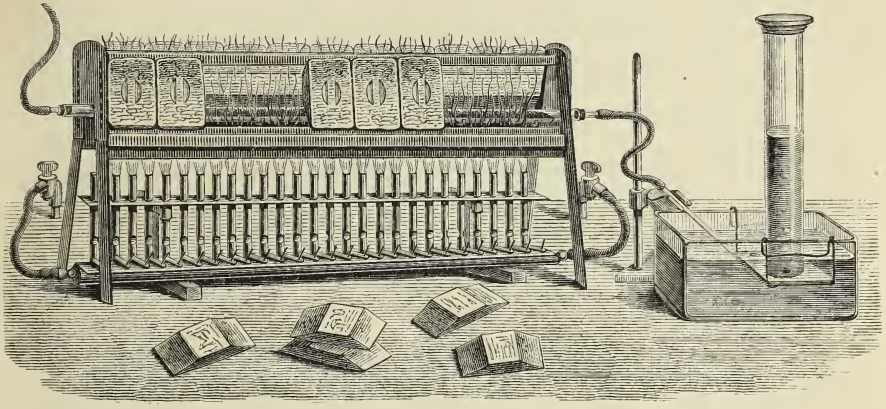
Verfahren. A) Proben, bei welchen freies Quecksilber erfolgt. Erhitzen von 140—1800 g Zinnobererz je nach der Reichhaltigkeit mit der Hälfte oder gleichen Theilen schwarzem Fluss oder mit 50 Proc. Eisenfeile oder 30 Proc. Kalk und 30 Proc. Holzkohlenpulver in thönernen oder eisernen Retorten, in letzteren ohne Eisenfeile (ged. Quecksilbererz, Amalgam u. s. w. am besten In Glasretorten), bei langsam steigender Hitze in einem passenden Ofen (Fig 34—36, S. 27), Verdichtung der Dämpfe in einem der Fig. 34—36 gezeichneten Condensatoren oder in einem nassen leinenen, ans Ende des Retortenhalses gebundenen Sacke, indem man gleichzeitig den untern Theil des Halses durch umgewickelte nasse Papier- oder Leinwandstreifen kühlt; Entfernung des im Halse haftenden Quecksilbers durch leises Klopfen und Auswischen, Trocknen des Quecksilbers aus der Vorlage mit Löschpapier und Aetzkalk und Wägen in einem Uhrglase.

Modificationen. Idria: [3]) Erhitzen von 140 g Erz mit 2—3 Löffel voll gepulvertem Kalke, beschickt in eisernen Destillirröhren von 52 mm Durchmesser, welche in zwei Reihen über einander auf jeder Seite eines Galeerenofens liegen, Anlutiren der Vorlagen, Beendigung des Processes, wenn die Röhren stark rothglühen; Quecksilberverluste bedeutend. [4]) — Ungarische Fahlerze: [5]) Erhitzen mit der gleichen Menge Eisenbohrspänen, geröstete Erze gleichzeitig mit einer gleichen Menge Bleioxyd [6]) in Glasretorten, die auf Thonscherben ruhen, in einem kleinen Galeerenofen, Abtrennen des Retortenhalses durch einen Schlag vom Retortenbauche, Auswischen des Quecksilbers mit einem Wischer aus Hasenpelz, Vereinigen desselben zu einer Kugel und Wägen. — Verfahren von Rose: Einbringen in das hintere zugeschmolzene Ende einer 314—470 mm langen und 9—13 mm weiten Glasröhre einer etwa 26—52 mm langen Lage von Magnesit (oder Kreide mit gleicher Menge Natriumbicarbonat), dann des innigen Gemenges von Erz mit überschüssigem gebrannten Kalke, davor nochmals Kalk, womit man die Reibschale ausgespült hat, davor reinen Kalk und zuvorderst eines losen Asbestpfropfens; Eintauchenlassen des zu einem stumpfen Winkel gebogenen und ausgezogenen offenen Endes der Glasröhre eben mit der Spitze in Wasser in einem enghalsigen Kolben und Erhitzen des horizontalen Rohrstücks in einem Verbrennungsofen für organische Analysen (Fig. 58. ohne den Cylinder rechts) allmählich von vorn

1) B. u. h. Ztg. 1854, S. 394 (Idria). 2) Muspratt's Chem. 5, 1296. Mohr, Titrirmethode, 1874, S. 236, 318, 441, 438. 3) B. u. h. Ztg. 1854, S. 394. 4) Ebend. 1854, S. 357. 5) Ebend. 1866, S. 24, 262. 6) Bergwerksfreund 5, 127 (Berthier). B. u. h. Ztg. 1879, S. 206 (Atwood).

nach hinten, wo dann die entweichenden Quecksilberdämpfe sich in dem Wasser und dem geneigten Röhrenende verdichten; Abschneiden des letzteren, Ausspülen des durch den entwickelten Kohlensäurestrom vor Oxydation geschützten Quecksilbers daraus in den Kolben, Umschütteln desselben, Absetzenlassen, Abgiessen

Fig. 58.



des klaren Wassers, Einschütten des Quecksilbers in einen gewogenen Porzellantiegel, Wegnehmen des Wassers mit Löschpapier, Trocknen unter einer Glocke über Schwefelsäure oder bei 100° im Luftbade und Wägen.

B) Proben, bei welchen das Quecksilber an Gold gebunden wird. Dieses sind die genauesten Proben. Werth der Proben.

1. Eschka's Verfahren. [1]) Mengen des Erzes (bei bis 1 procent. 10 g, bei 1—10 procent. 5 g und bei über 10 procent. 2 g) in einem Porzellantiegel mit abgeschliffenem Rande mit dem halben Gewichte fettfreier Eisenfeile, Ueberdecken 5—10 mm hoch mit Eisenfeile, Aufdecken eines tarirten gutpassenden Golddeckels, in dessen Aushöhlung sich destillirtes Wasser befindet; Erhitzen des Tiegels am untern Theile mittelst einer Flamme etwa 10 Minuten, Abnehmen des Deckels mit freier Hand, Entfernung des Wassers daraus, Abspülen des Quecksilberspiegels mit Alkohol, Trocknen des Deckels 2—3 Minuten im Wasserbade, Erkaltenlassen im Exsiccator auf einem tarirten Porzellantiegel und gleichzeitiges Mitwägen des letzteren; Zurückgiessen von Amalgam in die Höhlung des Deckels, wenn dasselbe bei reichen Erzen beim Abspülen mit Alkohol etwa davon abfliessen sollte. Genaueste Resultate erfolgen bei ärmeren Erzen bis zu 10 Proc. Hg. Verfahren.

2. Küstel's Probe. [2]) Dieselbe wird, namentlich vor dem Löthrohre, ähnlich ausgeführt, wie die vorige, nur geschieht das Erhitzen in einer Röhre, in deren vorderes Ende eine Goldspirale gelegt ist. Verfahren.

C) Probe auf Zinnober. Erhitzen von 10 g Zinnobererz in einer Glasretorte (Fig. 35, S. 27), Sammeln und Wägen des im Retortenhalse abgesetzten Sublimates von Schwefelquecksilber, welchem Verfahren.

1) Oest. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwes. 1872, No. 9. B. u. h. Ztg. 1872, S. 173. 2) B. u. h. Ztg. 1874, S. 70.

etwas metallisches Quecksilber, durch anwesende organische Substanzen frei gemacht, beigemengt sein kann; alsdann Weglösen des Quecksilbers aus dem Sublimate durch Salpetersäure und Bestimmung desselben aus der Differenz. 86 Theile Quecksilber entsprechen 100 Theilen Zinnober.

59. Nasse Proben. Dieselben können sein:

Verfahren. A) Gewichtsanalytische Probe. Erhitzen von 1 g Zinnober mit Königswasser, wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure zum völligen Austreiben der Salpetersäure, Kochen der Chloridlösung mit einem Ueberschusse von Zinnchlorür, Abgiessen der klaren Flüssigkeit, Vereinigung der Metallkügelchen zu einer zusammenhängenden Kugel, indem man nochmals mit etwas Zinnchlorür und einigen Tropfen Salzsäure erwärmt, Waschen des Quecksilbers anfangs mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser durch Decantiren, Ausgiessen des Quecksilbers in einen kleinen tarirten Porzellantiegel, Entfernung des grössten Theils des adhärirenden Wassers mit Filtrirpapier, Trocknen im mit concentrirter Schwefelsäure versehenen Exsiccator (Fig. 17a, S. 16) und Wägen des Quecksilbers.

Werth derselben. B) Maassanalytische Proben.[1]) Dieselben sind meist complicirt und haben dann vor der gewöhnlichen analytischen Gewichtsbestimmung keine Vorzüge, oder sind nicht allgemein anwendbar, indem sie die Abwesenheit gewisser Metalle erfordern.

XIII. Antimon. (K. Pr. 402.)

Erze. **60. Erze.** Grauspiessglanz Sb_2S_3 mit 71.77 Sb, Antimonblüthe Sb_2O_3 mit 83.56 Sb, Rothspiessglanz $Sb_2O_3 . Sb_2S_3$ mit 77.21 Sb.

Werth der Proben. **61. Trockne Proben.** Die Proben mit Schwefelantimon, dem Haupterze, sind unsicher wegen Flüchtigkeit des Antimons, unvollständiger Zerlegung durch kohlensaure Alkalien und selbst durch Cyankalium (4 Theile), sowie durch Eisen, welches immer theilweise ins Antimon geht und dessen Menge daher genau zu normiren ist (Sb_2S_3 wird stöchiometrisch durch 42 Proc. Eisen zerlegt). Auch giebt es keine einfachen docimastischen Proben auf nassem Wege.[2]) Zuweilen soll durch eine Probe im Kleinen das Ausbringen an Schwefelantimon (Antimonium crudum) aus dem Erze durch Saigerung controlirt werden.

Verfahren. A) Saigerprobe auf Antimonium crudum. Erhitzen von 1—1½ kg Erz von Hasel- bis Wallnussgrösse in einem bedeckten Tiegel mit durchlöchertem Boden, luftdicht in einen andern Tiegel theilweise eingesetzt; Umgeben des untern Tiegels mit schlechten Wärmeleitern (Asche) und des obern Tiegels mit glühenden, durch einen Blasbalg anzufachenden Kohlen, wobei in mittlerer Rothglühhitze das Schwefelantimon in den untern Tiegel aussaigert.

1) Mohr, Titrirmethode 1874, S. 236, 318, 436, 438, 441. Fresen. Ztschr. 2, 381.
2) Fresen. Ztschr. 17, 185 (Becker's gewichtsanalytische Probe). Mohr, Titrirmethode 1874, S. 267, 309. Muspratt's Chem. 1, 820. Fleischer, Titrirmethode 1876, S. 299.

B) Antimonbestimmung in Schwefelantimon.

1. Niederschlagsprobe. Schmelzen von 1 Centner (5 g) Erz mit dem 1—2fachen schwarzen Fluss oder Potasche und Mehl, mit bis 40 Pfund (2 g) Eisenfeile und 15—25 Pfund (0.75—1.25 g) Boraxglas, mit Kochsalz bedeckt, in einer Bleitute etwa $^3/_4$ Stunden im Muffel- oder Windofen, vorsichtiges Entschlacken des spröden Regulus und Entfernung adhärirender Schlackentheile durch Waschen mit Wasser. Ausbringen bis 68 Proc., welches bei zunehmendem Eisenzuschlage durch Verunreinigung des Antimons mit Eisen steigt. Verfahren.

Mengen von 5 g Antimonerz mit 10 g entwässertem Blutlaugensalze in einem Bleitiegel (Fig. 39, S. 29), Bedecken mit 2.5 g Cyankalium, Erhitzen zur Kirschrothgluth; Ausbringen bis 72 Proc. [1]) — Oder: 10 g Erz und 40—50 g Cyankalium bei Kochsalzdecke in höherer Temperatur geschmolzen. — Oder: Schmelzen von 100 Schwefelantimon, 42 Eisenfeile, 10 Natriumsulfat und 2 Holzkohlenpulver; Ausbringen 62 Proc. Antimon. — Oder: 100 Schwefelantimon, 80 Eisenfrischschlacke, 50 Soda, 10 Holzkohle; Ausbringen 60 Proc. — Lösen unreiner Könige nach der Zerkleinerung in Salpetersäure, Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen im Porzellantiegel, Wägen und Multipliciren des Gewichts mit 0.7922 zur Ermittlung des metallischen Antimons. Modification.

2. Röstreductionsprobe. Vorsichtiges Rösten des sehr leichtschmelzigen Erzes bei ganz allmählich steigender Temperatur, bis ein gelblich weisses Pulver entstanden, Schmelzen mit dem 1—2fachen schwarzen Fluss oder Potasche und Mehl, nöthigenfalls bei Zusatz von etwas Borax, und mit Kochsalzdecke etwa $^3/_4$ Stunden. Ausbringen höchstens 64—65 Proc. Sb. Oxydische Erze bedürfen keiner Röstung und werden bei nicht zu hoher Temperatur verschmolzen mit 3 Theilen schwarzem Flusse (mit 1 Theil Weinstein), 1 Theil Soda und 15 Proc. Holzkohlenpulver; — oder 10 g Erz mit 25 g schwarzem Flusse und 1 Weinstein bei Kochsalzdecke. Verfahren.

62. Nasse Proben. Und zwar

1. Gewichtsanalytische Probe. Auflösen von 0.5 g Grauspiessglanzerz in Königswasser, Zusatz von Weinsteinsäure, Filtriren, Uebersättigung des Filtrates mit Ammoniak und einem Ueberschusse von gelbem Schwefelammonium, längere Zeit Digeriren im Wasserbade, Filtriren, ohne den Niederschlag aufs Filter zu bringen, nochmaliges Digeriren desselben mit Schwefelammonium, Filtriren, Ausscheidung von Schwefelantimon aus dem Filtrate durch Zusatz von verdünnter Salzsäure, Verdunsten des Schwefelwasserstoffs im Wasserbade, Filtriren auf ein gewogenes bei 100° getrocknetes Filter unter Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewichte, Erhitzen eines im Porzellanschiffchen abgewogenen Theiles des Filterinhalts in einer Glasröhre im Kohlensäurestrome (Fig. 58, S. 113) zur Entfernung überschüssigen Schwefels so lange, bis letzterer nicht mehr entweicht, Wägen des Sb_2S_3 mit 71.8 Proc. Sb und Berechnen des Antimons auf die ganze Masse im Filter. Verfahren.

2. Maassanalytisches Verfahren. Auflösen des Schwefelantimons in Salzsäure unter Erwärmen, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr wahrzunehmen, Zusatz von Weinsäure oder Seig- Verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1856, S. 319.

nettesalz, Uebersättigen mit Natriumhydrocarbonat (oder mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat, etwa 20 ccm auf 0.1 g Sb_2O_3), wobei in alkalischer Lösung befindliches Antimonoxyd erfolgt (welches sich mit Jod zu Antimonsäure und Jodwasserstoff umsetzt, $SbHO_2 + 2J + H_2O = SbHO_3 + 2HJ$). Hinzufügen von Stärkekleister und Zufliessenlassen aus der Bürette von so viel titrirter Jodlösung, dass eine blaue Färbung entsteht. Herstellung einer $^1/_{10}$ Normallösung durch Auflösen von 12.7 g Jod in Jodkalium und Verdünnen auf 1 l, wo dann 2 Atome verbrauchten Jods 1 Molekül Antimonoxyd entsprechen oder 1 ccm Jodlösung 0.0061 g Antimon. Feststellung des Titers der Jodlösung auf Brechweinstein und Beobachtung ähnlicher Verhältnisse dabei, wie bei der Titrirung hinsichtlich der Concentration und der Menge der Reagentien (Weinsäure, Natriumhydrocarbonat u. s. w.).

Ueber die indirecte Bestimmung des Antimons in Sb_2S_3 durch daraus entwickelten Schwefelwasserstoff s. XVIII. Schwefel, S. 129.

XIV. Arsen. (K. Pr. 405.)

Erze. **63. Erze.** Gediegen Arsen (Scherbenkobalt), Arsenkies FeAsS mit 46 As, Arsenikalkies Fe_2As_3 mit 66.8 As, Nickel- und Kobalterze u. s. w.

Zweck. **64. Trockne Proben.** Dieselben erstrecken sich auf die Bestimmung der aus Erzen darstellbaren Mengen von:

Verfahren. A) Gediegen Arsen (Fliegenstein). Erhitzen von 300—500 g Arsenkies oder Arsenikalkies (bei Anwesenheit von arseniger Säure mit 16—20 Proc. Kohlenpulver und von Schwefelmetallen mit etwas Potasche gemengt) am geschlossenen Ende einer Thonröhre, in deren offenes Ende eine Eisenblechspirale eingesteckt und davor eine Blechtute lose anlutirt ist, während 1—$1^1/_2$ Stunden in einem Windofen mit seitlicher Oeffnung allmählich zur Rothgluth, indem das die Spirale tragende Ende aus dem Ofen hervorragt; nach dem Erkalten Herausnehmen und Aufrollen der Blechspirale, wobei bei richtig geleiteter Temperatur schuppiger weisser Fliegenstein nebst etwas grauem Pulver, beide allotropische Zustände des Arsens, abspringt; Wägen desselben ($FeAsS = FeS + As$ und $Fe_2As_3 = 2FeAs + As$).

Weisser Fliegenstein in Schuppen erfolgt bei kleiner Vorlage und wenn deren Temperatur nahe dieselbe ist, wie die der Arsendämpfe; graues Pulver dagegen, wenn die Vorlage eine merklich niedrigere Temperatur besitzt, als die Arsendämpfe, dieselbe geräumig ist und der Arsendampf sich mit anderen erhitzten Gasen entwickelt (z. B. bei Reduction von arseniger Säure durch Kohle).

Verfahren. B) Arseniger Säure. Erhitzen von 2—5 g Erz an der einen offenen Seite einer schwerschmelzigen, etwas ansteigenden, über einer Feuerung (z. B. in einem Verbrennungsofen, Fig. 58, S. 113) liegenden Glasröhre, deren anderes rechtwinklig gebogenes und etwas ausgezogenes Ende in eine grosse Woulff'sche Flasche ragt; Verbinden derselben mit einem Aspirator (Wasserflasche mit Heber), wobei sich

arsenige Säure im geraden und gekrümmten Theile der Röhre und in der Woulff'schen Flasche absetzt; Vertreiben derselben durch Hitze aus dem horizontalen Theile der Röhre in den gekrümmten, Abschneiden desselben, Herauswischen der arsenigen Säure mit einer Federfahne und Verwägen derselben mit der in der Flasche befindlichen.

C) Farbigen Arsengläsern (Realgar AsS mit 70.03 As und Rauschgelb As_2S_3 mit 60.9 As). Die docimastischen Proben bezwecken entweder die Ermittlung der darstellbaren Menge von Gläsern aus vorliegenden Rohmaterialien oder die Ausmittlung desjenigen Beschickungsverhältnisses, bei welchem die schönste Farbe des Productes oder eine im Handel verlangte bestimmte Farbennuance erhalten wird. Zweck der Proben.

1. Realgarproben. Erhitzen von Schwefelkies ($7\,FeS_2 = FeS_2 + 6\,FeS + 6\,S = 23$ Proc. S) und Arsenkies ($FeAsS = FeS + As = 46$ Proc. As) in verschiedenen Verhältnissen (20—30 g und mehr) in einer einseitig geschlossenen Glasröhre oder Glasretorte, wobei Realgar sublimirt; Umschmelzen desselben in einem Porzellantiegel und Beurtheilen der Farbe, welche durch Zusatz von Arsen oder Schwefel resp. dunkler oder heller nuancirt werden kann. Verfahren.

2. Rauschgelbproben. Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure mit Schwefel (zusammen 10—20 g) in verschiedenen Verhältnissen (gewöhnlich mit 6—12 Proc. Schwefel, aber auch weniger) in einem Glaskolben bei allmählich steigender Temperatur, bis die Sublimation des gelben Productes beendigt. Verfahren.

Während das natürliche Rauschgelb eine in Säuren schwer lösliche Verbindung von As_2S_3 ist, so besteht das künstliche im Wesentlichen aus arseniger Säure, gefärbt durch einige Proc. Schwefelarsen, und ist in Folge dessen sehr giftig.

65. Nasse Proben. Dieselben können sein:

A) Gewichtsanalytische Proben.

1. Nasse Probe. Glühen von $^1/_2$—1 g Erz mit dem 4—5fachen Kalisalpeter und dem $1^1/_2$fachen calcinirter Soda, bei einer starken Decke aus diesen Flussmitteln, in starker Rothgluth in einem Porzellantiegel, Auslaugen des Alkaliarseniates mit heissem Wasser, Abdampfen mit Salpetersäure zur Trockne, Aufweichen, Abfiltriren der Kieselsäure, Versetzen des Filtrates mit Ammoniak im Ueberschusse, dann mit einer Lösung von Magnesiumsulfat (oder gleich mit Magnesiamixtur, hergestellt aus 110 Theilen krystallirtem Chlormagnesium, 700 Theilen concentrirtem Ammoniak, 140 Theilen Salmiak und 1300 Theilen Wasser), Stehenlassen während 12 Stunden, Abfiltriren der arsensauren Ammoniak-Magnesia, $2\,(Mg\,.\,NH_4\,.\,AsO_4) + H_2O$, auf ein bei 100° C. getrocknetes Filter und Wägen nach dem Trocknen, wo dann 100 Theile Salz 60.51 Theile Arsensäure (entsprechend 65.21 Proc. Arsen und 86.08 Proc. arseniger Säure) enthalten. Bei vorsichtigem, nicht zu raschem Glühen geht das Magnesiasalz in $Mg_2As_2O_7$ über. — Oder: Digeriren der Probe mit starker Salpetersäure unter Zusatz einiger Krystalle von Kaliumchlorat, Verdünnen mit Wasser, Filtriren, Zusatz von Bleinitrat in Auflösung zur sauren Flüssigkeit, wobei sich Verfahren.

Bleisulfat abscheidet, Bleiarseniat aber in Lösung bleibt, Filtriren, Sättigen des Filtrates mit Soda, wobei sich Bleiarseniat abscheidet, Abfiltriren desselben, Auswaschen, Trocknen und Wägen. 100 Theile Arseniat = 22.2 Theilen metallischen Arsens = 29 Theilen arseniger Säure.

Verfahren. 2. Nasse Probe combinirt mit der trocknen.[1]) Schmelzen von 1—1½ g Substanz, wie sub 1, mit Salpeter und Soda zur Erlangung einer Lösung von Alkaliarseniat, Sättigen des Filtrates mit Salpetersäure, starkes Verdünnen wenn Schwefelsäure vorhanden, Zusatz von überschüssigem Silbernitrat und so viel Ammoniak, dass der Niederschlag wieder verschwindet, Verdunsten des Ueberschusses von Ammoniak ohne zu kochen, bis zum Verschwinden des Geruches, Abfiltriren des Silberarseniats, Trocknen desselben, Ansieden und Berechnung des Arsens aus dem Silbergehalte, indem auf 3 Atome Silber 1 Atom Arsen niederfällt oder 100 Silber 23.15 Arsen = 35.5 Arsensäure entsprechen.

Theorie. B) Maassanalytische Proben. Die gebräuchlichste derselben ist die Probe auf arsenige Säure nach F. Mohr[2]), nach welcher arsenige Säure, an Natron gebunden, durch Jod vollständig in Arsensäure übergeführt wird ($As_2O_3 + 2\,J_2 + 2\,Na_2O = 2\,NaJ + As_2O_5$).

Verfahren. Zusatz einer Lösung, welche in 500 ccm 2.5 g Jod und 4 g Jodkalium, also in 1 ccm 0.005 g Jod enthält, zu einer Flüssigkeit, welche arsenigsaures Natron, doppeltkohlensaures Natron und etwas Stärkekleister enthält. Titerbestimmung: Auflösen von 4.95 g arseniger Säure in einem Kochkolben in Natriumbicarbonat und etwa 200 ccm Wasser, Abgiessen der klaren Lösung, Zusatz in kleinen Portionen von Natronsalz und Wasser bis zur völligen Lösung, Uebergiessen in einen Literkolben, Zusatz von noch 20—25 g Natriumbicarbonat, Auffüllen bis zur Marke, Abmessen von 10 ccm, Zusatz von frischer Stärkelösung, Natriumbicarbonat und etwa 150 ccm Wasser und Titriren mit der Jodlösung bis zum Eintritte der blauen Farbe, welche auch durch Zusatz von Natriumbicarbonat nicht verschwindet. — Arsensäure muss durch Einleiten von schwefliger Säure oder durch schwefligsaure Salze in heisser saurer Lösung zu arseniger Säure reducirt werden.

XV. Uran. (K. Pr. 435.)

Erze. **66. Erze.** Uranpecherz Ur_3O_8 mit 84.9 Ur.

67. Nasse Proben. Dieselben können sein:

A) Gewichtsanalytische Proben, und zwar

Verfahren. 1. Genaueres analytisches Verfahren. Zersetzen von 1—2 g Erz u. s. w. mit concentrirter Salpetersäure, Verdünnen, Abfiltriren des Rückstandes und des Niederschlages (Kieselsäure, Bleisulfat, basische Antimon- und Wismuthsalze), Reduction der Arsen-

1) Plattner-Richter's Löthrohrprobirkunst 1878, S. 651. 2) Dess. Titrirmethode 1874.

säure im Filtrate mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure, Wegkochen der schwefligen Säure, Fällen mit Schwefelwasserstoff (As, Sb, Pb, Bi, Cu), Filtriren, Wegkochen des Schwefelwasserstoffs, Oxydation des Eisens durch chlorsaures Kali, Zusatz von überschüssigem kohlensauren Ammoniak, Filtriren, vorsichtiger Zusatz von Schwefelammonium ohne Anwendung von Wärme behufs Fällung von Mn, Zn, Ni, Co, während Uran in Lösung bleibt, Filtriren, Erhitzen des Filtrates mit Salpetersäure zur Abscheidung von Schwefel, Filtriren, Fällen aus der erkalteten Lösung durch Ammoniak bräunlich gelbes Ammoniumuranat (Uranoxydammoniak), Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen zu grünem Oxyduloxyd ($Ur O_2 . 2 Ur O_3 = Ur_3 O_8$) mit 84.8 Uran, entsprechend 96.22 Oxydul ($Ur O_2$) und 101.9 Oxyd ($Ur O_3$).

Verfahren.

2. Patera's technische Probe. [1]) Auflösen von 5 g Erz in nicht überschüssiger Salpetersäure, Uebersättigen der unfiltrirten, durch Abdampfen vom Säureüberschuss befreiten Lösung mit Soda, kurzes Kochen, Filtriren der kohlensaures Uranoxyd-Natron enthaltenden Lösung in eine goldene Schale, Auswaschen, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Glühen des Rückstandes, Ausziehen desselben mit heissem Wasser, Abfiltriren des unlöslichen sauren uransauren Natrons (Urangelb = $Ur_4 Na_2 O_7$), Glühen und Wägen, wo man dann 100 Theile des erhaltenen Gewichtes = 88.3 Theile Uranoxyduloxyd rechnet.

Bei Mangel einer goldenen Schale: Versetzen der Lösung des Uranoxydes in Soda mit Aetznatron zur Fällung von wasserhaltigem sauren uransauren Natron, Filtriren, ein Wenig Auswaschen, Trocknen, möglichstes Abnehmen des Niederschlages vom Filter, Glühen desselben mit der Filterasche, nochmaliges Auswaschen auf dem Filter, abermaliges Trocknen und Glühen. Bei bedeutendem Kupfergehalte geht eine geringe Menge davon in die alkalische Lösung über.

Verfahren.

B) Maassanalytische Probe. [2]) Auflösen von 1—2 g Erz in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen der schwefelsauren (nicht salzsauren) Lösung je nach der Reichhaltigkeit auf $^1/_2$ — $^1/_4$ l, Entnehmen von 50 ccm in einen Kochkolben, Verdünnen mit 100 ccm Wasser, Kochen etwa $^1/_2$ Stunde mit Zink, bis die gelbe Lösung von Oxyd in eine meergrüne von Oxydul übergegangen, Auflösen alles Zinks, Titriren des Oxyduls mit Chamäleon (S. 60). Uranoxydul braucht zu seiner Oxydation dieselbe Menge Chamäleon wie Eisenoxydul.

XVI. Chrom. (K. Pr. 432.)

68. Erze. Chromeisenstein, $Cr_2 Fe O_4$ mit 30—65 $Cr_2 O_3$, Rothbleierz, $Pb Cr O_4$ mit 30.96 $Cr O_3$.

69. Nasse Proben. Seltener maassanalytische als ge-

1) Dingl. 180, 242 (Patera). Fresen. Ztschr. 5, 229 (Fresenius); 8, 387 (Winkler). 2) Journ. f. prakt. Chem. 99, 231 (Belohoubeck). Fresen. Ztschr. 11, 179; 16, 104. — Gouyard's Probe in Chem. Centr. 1864, S. 339. — Analyse der Uranoxydalkalien in Fresen. Ztschr. 3, 71 (Stolba).

wichtsanalytische Methoden, welche letzteren besonders nach der Art des Aufschliessens des schwer zersetzbaren Chromeisensteins abweichen.

A) Gewichtsanalytische Proben. [1])

Verfahren. 1. Directe Probe. Nach Pourcel's Methode: Erhitzen von etwa 2 g des groben Pulvers behufs leichterer Zerkleinerung bei hoher Temperatur, Zerreiben zum unfühlbaren, keine glänzenden Theilchen mehr zeigenden Pulver im Achatmörser oder auf einer Porphyrplatte, Erhitzen des Pulvers auf 120° C., bis es nichts mehr an Gewicht verliert, schnelles Abwägen von 0.5 g, Erwärmen von 5 g Natriumcarbonat im Platintiegel in der Muffelmündung behufs des Trocknens, ohne dass Schmelzung eintritt, Zusammenreiben des Erzes mit 0.5 g Salpeter und dem warmen Natriumcarbonat im Achatmörser bis zum Eintritt einer gleichmässigen Farbe, Einschütten der Masse in einen Platintiegel, starkes Erhitzen desselben im Muffelofen anfangs vorn, dann hinten in der Muffel bei Weissgluth während 3 Stunden, Herausnehmen des Tiegels, Abwischen desselben äusserlich nach dem Erkalten, Einstellen in eine 0.5 l destillirtes Wasser enthaltende Porzellanschale, welches den Tiegelinhalt vollständig einträukt, Stehenlassen während etwa 12 Stunden auf einem Sandbade bei einer Temperatur von etwas unter 100° C., Filtriren auf ein sehr kleines Filter, Auswaschen des Tiegels und der Schale mit heissem destillirten Wasser, völliges Aussüssen der Masse auf dem Filter, schwaches Ansäuern des Alkalichromat und Natrium-Kalium-Aluminat enthaltenden Filtrates mit Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse, Erwärmen bis nahe zu 100° C. während wenigstens 3 Stunden, Abfiltriren der Thonerde, Zusatz von Salzsäure in starkem Ueberschusse zum Filtrate und von 100 ccm reinem Alkohol von 40° in einem geräumigen Kolben, starkes Umschwenken desselben, Verschliessen des Kolbenhalses durch Einstecken eines kleineren Kolbenhalses in denselben, Erwärmen der Flüssigkeit bis nahe 100° C. während etwa 48 Stunden, bis dieselbe durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd smaragdgrün geworden und der Alkoholgeruch verschwunden ist, Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse, Stehenlassen bei sehr nahe 100° C. etwa 12 Stunden, so dass sich Blasen an den Kolbenwänden entwickeln, Abfiltriren des gefällten Chromoxydhydrates auf ein kleines Filter, Auswaschen desselben mit kochendem, etwas ammoniakalischen Wasser, Trocknen, Glühen und Wägen des Chromoxydes.

Nach Fels sind die besten Methoden zum Aufschliessen des Chromeisensteins die von Calvert, Britton und Dittmar.

Verfahren. 2. Indirecte Probe. [2]) Schmelzen des Erzes mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat (wie bei Arsen, S. 117), Auslaugen des chromsauren Alkalis, Sättigen mit Essigsäure, Kochen zur Entfernung der Kohlensäure, Verdünnen mit Wasser (zur Verhütung der Abscheidung

1) Journ. f. prakt. Chem. 57, 256 (Calvert). Fresen. Ztschr. 1, 497 (O'Neill, Oudesluys, Genth); 4, 63 (Souchay); 1861, S. 34 (Mitscherlich); 1870, S. 71 (Storer). Polyt. Centr. 1856, S. 701 (Hart). Dingl. 193, 33 (Clouet); 197, 503 (Britton); 221, 450 (Dittmar); 224, 86 (Fels). Bullet. de la soc. de l'industr. minér., St. Etienne 1878 livr. 4, p. 867 (Pourcel).
2) Plattner-Richter's Löthrohrprobirkunst 1878, S. 651.

von Silberacetat), Zusatz von hinreichend Silbernitrat, wobei das gefällte Silberchromat auf 1 Atom Chrom $^1/_2$ Atom Silber enthält (100 Ag = 48.69 Cr = 70.92 Cr_2O_3 = 93.15 CrO_3). Kochen des Niederschlages mit dem Filter in stark verdünnter Salzsäure, Abfiltriren des gebildeten Chlorsilbers, Ansieden desselben mit Blei, Abtreiben und Berechnen des Chroms nach der erfolgenden Silbermenge.

Verfahren.

B) Maassanalytische Probe. Ueberführen von 1 g sehr feingeriebenem Erzpulver durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Alkalichromat (S. 120), Uebersättigen mit Schwefelsäure und Zusatz einer abgewogenen Menge von reinem Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, wobei unter Oxydation von Eisenoxydul die Chromsäure in Chromoxyd und die rothgelbe Lösung in eine deutlich grüne übergeht ($2CrO_3 + 6FeSO_4 + 6SO_3 = Cr_2S_3O_{12} + 3Fe_2S_3O_{12}$); somit entsprechen 6 Aeq. FeO 2 Aeq. CrO_3 = 3 : 1. Zurücktitriren des unzersetzt gebliebenen Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung (S. 60), wobei die Endreaction um so deutlicher auftritt, je stärker mit Schwefelsäure angesäuert war, welche die grüne Farbe des Chromoxydes verblassen macht.

XVII. Mangan. (K. Pr. 419.)

Erze.

70. Erze. Pyrolusit, MnO_2 mit 62.8 Mn und 37.2 O, Braunit, Mn_2O_3 mit 69.23 Mn und 30.77 O, Hausmannit, MnO, Mn_2O_3 mit 71.7 Mn und 28.3 O, Manganit, $Mn_2O_3 + H_2O$ mit 89.9 Mn_2O_3 und 10.1 H_2O, Varvicit, $(Mn_2O_3 + H_2O) + 2MnO_2$ mit 14.23 MnO, 80.79 O und 4.98 H_2O, Psilomelan, $(Mn, Ba, K_2, Li_2)O + 4MnO_2$ mit 20—60 MnO_2, Wad, $MnO \cdot 2Mn_2O_3 + 3H_2O$.

Zweck der Proben.

71. Braunsteinproben. [1]) Der den Eisenhüttenmann interessirende Gehalt eines Erzes an Mangan muss meist auf analytisch-chemischem Wege bestimmt werden (Tamm [2]) hat ein Verfahren zur Darstellung von Kohlenmangan aus Braunstein angegeben), während der Werth eines Manganerzes (Braunsteines) für andere technische Zwecke (Chlor- und Chlorkalkbereitung, Sauerstoffdarstellung) beurtheilt wird:

Werth des Braunsteins.

1. Nach der Chlormenge, welche das Erz beim Behandeln mit Salzsäure ($MnO_2 + 2ClH = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$ = 81.2 Proc. Cl) oder mit Kochsalz und Schwefelsäure ($MnO_2 + NaCl + 2SO_3 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2$ = 81.2 Proc.) liefert.

Enthält ein Erz Eisenoxydul, z. B. als Spath- oder Magneteisenstein, so wird ein Theil des aus Salzsäure entwickelten Chlors zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls verwandt und geht für die technische Nutzung verloren. Für den Käufer hat nur das Chlor Werth, welches er wirklich aus dem Braunsteine erhält, und sind die solches angebenden Braunsteinproben (z. B. von Bunsen und Gay-

1) Muspratt's Chem. 4, 1111. 2) Dingl. 206, 136. B. u. h. Ztg. 1873, S. 55.

Lussac) denjenigen Proben vorzuziehen, welche den Gesammtgehalt an Chlor angeben, ohne dass derselbe bei Anwesenheit von Eisenoxydul in der Praxis völlig zur Nutzung kommt.

2. Nach der Sauerstoffmenge, welche der Braunstein beim Glühen oder beim Behandeln mit Schwefelsäure entlässt ($MnO_2 + SO_3 = MnSO_4 + O = 18.3$ Proc.).

3. Nach den fremden Beimengungen der Qualität und Quantität nach. Besonders schädlich sind in Säuren lösliche Substanzen (z. B. kohlensaure Kalk- und Eisensalze), welche die Chlorbereitung unnöthiger Weise vertheuern und bei Entwickelung von grösseren Mengen Kohlensäure bei der Chlorkalkbereitung störend wirken, weshalb deren zulässige Menge zuweilen contractmässig auf 1 Proc. normirt wird.

Bestimmung der zur Zersetzung erforderlichen Säuremenge durch Eintauchen eines gewogenen Stückes reinen Marmors vor und nach dem Versuche und Berechnung der Säuremenge aus der Differenz der in beiden Fällen entstehenden Verluste an Marmor. 100 Theile davon sättigen 70.5 Theile trockne und 205 Theile flüssige Salzsäure von 1.17 spec. Gew., und bei Säure von 1.09 spec. Gew. oder 18.2 Proc. Chlorwasserstoffgehalt entsprechen 7.3 mg Chlorwasserstoff 1 g gelösten Marmor.

4. Nach der Aufschliessbarkeit und dem Aggregatzustande des Erzes, indem dieselben verschiedene Säuremengen erforderlich machen, z. B. spanisches mehr als nassauisches; Stücke werden leichter angegriffen, als sich dicht zusammenlegender Schlieg.

Salzsäure löst in Braunsteinen enthaltenes Eisenoxydul leichter als Schwefelsäure, wonach je nach Anwendung der einen oder andern Säure Differenzen in der Angabe des darstellbaren Chlorgehaltes entstehen können, indem um so mehr Chlor zurückgehalten wird, je mehr Eisenoxydul sich gelöst hat (s. S. 121).

5. Nach der Constitution, welche ebenfalls verschiedene Säuremengen erforderlich machen kann.

1 Atom Pyrolusit verlangt zur Erzeugung von 2 Atomen Chlor 4 Atome Salzsäure ($MnO_2 + 2ClH = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$), Braunit dagegen 6 Atome Salzsäure ($Mn_2O_3 + 3ClH = 2MnCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$).

6. Nach dem zuweilen bedeutenden hygroskopischen Wassergehalte, durch Trocknen z. B. auf der Fresenius'schen Scheibe, (Fig. 2, S. 6), bei 100 oder 110—115° C. zu entfernen.

Bestimmung des Handelswerthes.

Man pflegt den Handelswerth des Braunsteins, mag durch die Probe nutzbarer Chlor- oder Sauerstoffgehalt zu ermitteln sein, nach Procenten Mangansuperoxyd anzugeben (auch wenn solches gar nicht im Erze vorhanden ist, z. B. in Braunit), welche den entwickelten Sauerstoff- und Chlormengen entsprechen, und zwar 2 Atome Chlor (71) oder 1 Atom Sauerstoff (16) = 1 Atom Superoxyd (87); häufig nimmt man im Handel einen Gehalt von 60 Proc. Superoxyd als Norm an, von der aus bei einem festgesetzten Preise der Werth des Erzes nach steigenden oder fallenden Procenten bestimmt wird.

Es entsprechen:

	Sauerstoff	Chlor	Mangansuperoxyd
	Proc.	Proc.	Proc.
Pyrolusit	18	81.2	100
Braunit	10	45.1	55.5
Hausmannit	6.8	30.6	37.7
Manganit	9	45.6	50
Varvicit	13.8	62.2	76.6

Werth der Proben.

A) Gewichtsanalytische Proben. Dieselben erfordern einfache Geräthschaften und sind auch von weniger Geübten leicht auszuführen, geben aber bei Anwesenheit gewisser Substanzen ungenaue Resultate oder erfordern Gegenproben.

Verfahren.

1. Probe von Fresenius-Will.[1]) Einwägen von 2—5 g sehr fein geriebenem getrockneten Braunstein in die dünnwandige, etwa 120 ccm enthaltende Flasche *A* (Fig. 59), Hinzufügen des $2^1/_2$fachen gepulverten neutralen Kaliumoxalates (5—12.5 g) und Wasser bis zu

Fig. 59.

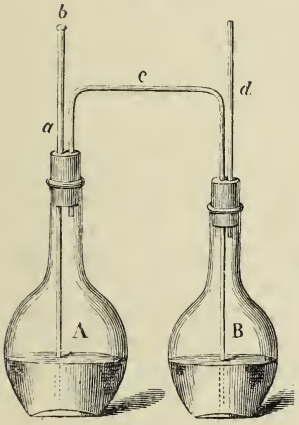
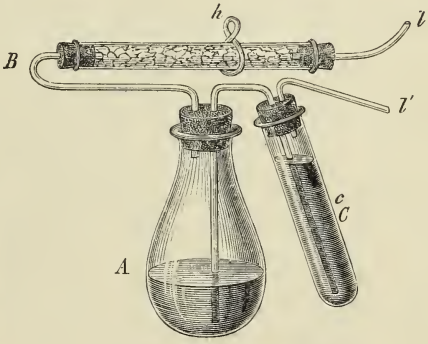


Fig. 60.



$^1/_3$ des Flascheninhaltes, luftdichtes Verbinden des Kolbens *A* mit dem bis zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure gefüllten Kolben *B* durch die Röhre *c* (Anwendung von in Wachs oder Paraffin getränkten Korken oder von Kautschukstöpseln), Schliessen der Röhre *a* mit einem Wachspfropf oder einem Kautschukrohre mit Glasstäbchen, Tariren des ganzen Apparates, Saugen bei *d* zur Evacuirung des keine Säure enthaltenden Theiles der Flasche *B*, wo dann auch über dem Wasser in *A* ein luftverdünnter Raum entsteht, in welchen nach unterlassenem Saugen die Säure aus *B* durch *c* übersteigt; Entwickelung von Kohlensäure durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Braunstein und Oxalat ($MnO_2 + C_2O_3 + SO_3 = MnSO_4 + 2CO_2$), welche

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 49, 137. Fresen. Ztschr. 1, 48 (Röhr); 1, 110 (Kolb); 1, 81. 110 (Kolbe). Dingl. 186, 210 (Lunge).

durch *c* in *B* tritt, beim Durchgange durch die Schwefelsäure getrocknet wird und durch *d* entweicht; wiederholtes Uebersaugen von Säure, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und in *A* kein schwarzer Rückstand mehr wahrzunehmen, zuletzt wohl unter Anwendung schwacher Erwärmung; Entfernung des Verschlusses von *a*, Saugen an *d* zur Entfernung der im Apparate enthaltenen Kohlensäure, Wägen des völlig erkalteten Apparates und Berechnung des Mangansuperoxydgehaltes aus dem Kohlensäureverluste, indem 2 Atome CO_2 (88) = 1 Atom MnO_2 (87.14, rund 87).

Anwesende Carbonate beeinträchtigen das Resultat; um sie unschädlich zu machen: Uebersaugen von wenig Schwefelsäure aus Kolben *B* in *A*, in welch letzterem sich nur Erz und Wasser befinden, Aussaugen der entwickelten Kohlensäure, Tariren des Apparates, indem neben demselben auf dieselbe Wagschale die abgewogene Menge Natriumoxalat in ein Schälchen gelegt wird; dann rasches Einschütten des Oxalates in die Flasche *A* und Verfahren wie vorhin. — Ein Eisenoxydulgehalt[1]) im Erze (z. B. von Magnet- oder Spatheisenstein) beeinträchtigt nach Mohr das Proberesultat nicht, giebt aber die im Grossen zu entwickelnde Chlormenge zu hoch an, indem ein Theil Chlor zur höheren Oxydation des Eisens verwandt wird. — Leichtere Apparate, als der Will-Fresenius'sche, sind u. A. angegeben von Mohr, Kolbe und Rose (Fig. 60). *A* Kolben zur Aufnahme von Braunstein, Kaliumoxalat und Wasser. *C* Glasröhre zur Aufnahme von mit gleichem Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure. *B* Chlorcalciumrohr bei *h* aufgehängt; Tariren des Apparates, Neigen desselben zur Ueberführung von Säure aus *C* durch Röhre *c* nach *A* (oder Saugen am Chlorcalciumrohr bei *l*), Entweichenlassen der entwickelten Kohlensäure durch das Chlorcalciumrohr *B* und zuletzt Aussaugen der Kohlensäure aus dem Apparate durch Saugen bei *l'*.

Verfahren. 2. Probe von Fikentscher-Nolte.[2]) Zusammenthun von 1—5 g Braunstein, der 8fachen Menge oxydfreien trocknen Eisenvitriols, einem blanken genau gewogenen Kupferblechstreifen von dem 4—5fachen Gewichte des Braunsteins und 30—35 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew. und destillirtem Wasser in einem Kolben mit Kautschukventil (Fig. 10, S. 13), Erhaltung seines Inhaltes im Kochen so lange (mindestens 2 Stunden), bis die anfangs braune Lösung nahezu farblos geworden, wo dann das anfangs gebildete Eisenchlorid durch Kupfer unter Abnahme des Gewichtes des letzteren zu Chlorür reducirt ist ($MnO_2 + 2FeCl_2 + 2HCl = MnCl_2 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$; dann $Fe_2Cl_6 + 2Cu = 2FeCl_2 + Cu_2Cl_2$); rasches Füllen des Kolbens mit ausgekochtem luftfreiem Wasser, Abgiessen der Flüssigkeit, rasches Einwerfen des Kupferstreifens in Wasser, Abspülen, Trocknen mit Fliesspapier, ohne zu reiben, vollständiges Trocknen bei 100° C., Erkaltenlassen im Exsiccator, Wägen und Berechnung des Mangansuperoxydgehaltes aus dem Kupferverluste, indem nach obiger Formel 2 Atome aufgelöstes Kupfer (126.8) 1 Atome Superoxyd (87.14) entsprechen.

Vorsichtsmaassregeln. Verhütung einer oxydirenden Einwirkung durch die Luft auf das Kupfer, welches sich sonst reichlicher löst (daher Anwendung von einer Kautschukventilflasche und oxydfreiem Eisenvitriol, stetes Bedeckthalten des Kupfers mit Salzsäure, Anwendung ausgekochten Wassers, rasches Abspülen des Kupfers); erforderliche Gegenprobe bei einem Eisenoxydgehalte des Erzes, welcher mit Chlorwasserstoff Eisenchlorid giebt; dieses trägt zur Auflösung von Kupfer bei und ist in

1) Fresen. Ztschr. 1869, S. 314 (Mohr); 1871, S. 310 (Luck); Dingl. 197, 422 (Pattinson). B. u. h. Ztg. 1871, S. 312 (Sherer). 2) Journ. f. prakt. Chem. 18, 160. 173 (Fikentscher). B. u. h. Ztg. 1859, S. 149; 1864, S. 374 (Nolte).

Abrechnung zu bringen durch Behandlung einer gleichen Menge Erz, wie bei der Hauptprobe, nur anfangs ohne Kupfer mit Salzsäure, Erhitzen bis zur Austreibung alles Chlors, dann Zusatz gewogenen Kupfers, Kochen bis zum Farbloswerden, Ermittelung des Kupferverlustes durch Eisenchlorid allein und Abziehen desselben vom Verluste bei der Hauptprobe.

Werth der Proben.

B) Volumetrische Proben. Es verdienen diejenigen Methoden den Vorzug, welche, wie die von Bunsen und Gay-Lussac, das nur wirklich nutzbare Chlor ergeben, während andere Proben einen zu grossen Chlorgehalt nachweisen, welcher im Grossen bei einem Eisenoxydulgehalte der Erze nicht vollständig zur Wirkung kommt (S. 121).

Perrey[1]) fand, wenn derselbe Braunstein nach Fresenius' Methode 100 MnO_2 ergab, nach den Methoden von Mohr 99.1, von Hempel 100.6, von Gay-Lussac 97.8 und von Bunsen 98.4 Proc. MnO_2 erfolgten. Die Differenzen haben ihren Grund theils darin, dass bei den Proben die Wirkung des Eisenoxydulgehaltes (S. 121) berücksichtigt wird oder nicht und dass sich bei Anwendung von Schwefelsäure (Fresenius, Hempel) oder Salzsäure (Bunsen, Gay-Lussac) mehr oder weniger Eisenoxydul löst, welches in diesen Säuren nicht gleich löslich ist (S. 122).

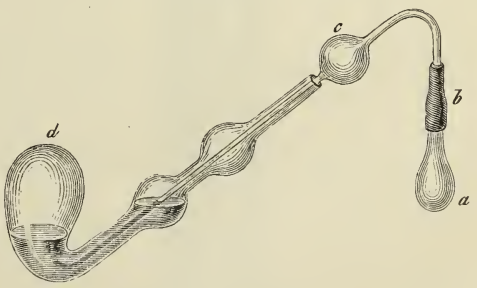
Theorie.

1. Bunsen's Jodmethode[2]), darauf beruhend, dass aus Salzsäure mittelst Braunsteins entwickeltes Chlor ($MnO_2 + 4ClH = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O$) in eine Jodkaliumlösung geleitet wird, aus welcher das Chlor eine entsprechende Menge Jod mit brauner Farbe abscheidet, welches nach Zusatz von die Lösung blau färbender Stärke mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bis zum Verschwinden der blauen Farbe bestimmt wird ($2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$), wo dann 2 Atome Chlor 2 Atomen Jod und diese 1 Atome Mangansuperoxyd entsprechen. Diese Probe ist sehr genau und wird in ihren Resultaten durch keinerlei Beimengungen beeinträchtigt, erfordert jedoch etwas geschickte Handhabung.

Verfahren.

Füllen der Retorte *d* (Fig. 61), deren Hals mit zwei das Uebersteigen der Flüssigkeit erschwerenden Kugeln versehen ist, zu $^1/_3$ mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 Theil Jodkalium (welches sich auf Zusatz von Säure nicht färben darf, weil sonst Kaliumjodat vorhanden, aus welchem durch Chlor mehr Jod ausgeschieden wird) in 10 Theilen Wasser, Umkippen der Retorte, so dass über der Flüssigkeit im Bauche keine Luft bleibt, welche zur Jodabscheidung beitragen würde; Einschieben einer mit Kugel *c* versehenen Glasröhre in den Retortenhals, an dem einen erweiterten Ende mit einem in Aetzkalilösung ausgekochten Kautschukrohre *b* versehen; Einschütten von 0.1—0.5 g sehr fein geriebenem Braun-

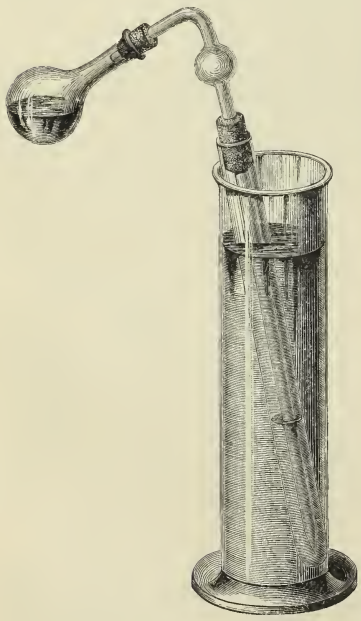
Fig. 61.



1) Dingl. 226, 194. 2) Mohr, Titrirmeth. 1874, S. 625. Muspratt's Chemie 4, 1118. Fresen. Ztschr. 1869, S. 314; 1870, S. 410. Journ. f. pract. Chem. Neue Folge 18, 101 (Marawski und Stingl).

steine in den Kolben *a*, Füllen desselben bis zu etwa $^2/_3$ mit rauchender Salzsäure, rasches Einschieben des Kolbenhalses in das nass gemachte Kautschukrohr *b*, so dass Glas an Glas kommt, langsames Erwärmen des Kolbens der Art, dass die Flüssigkeit aus *d* nicht in *a* zurücksteigt, über einer Spirituslampe, bis die grünliche Farbe des Chlors in der Kugel des Verbindungsrohres verschwindet, der Braunstein vollständig zersetzt ist und sich in dem Kölbchen ein eigenthümliches knatterndes Geräusch bemerklich macht; nach etwa $^1/_2$ Minute stärkeres Erhitzen nach Eintritt des Knatterns, damit die etwa 5 g festes Jodkalium enthaltende, von ausgeschiedenem Jod braun gefärbte Flüssigkeit nicht in das Kölbchen übersteigt, Herausziehen der Gasleitungsröhre *c* mit der linken Hand unter noch fortdauerndem Erhitzen des Kolbens *a* mit der Spirituslampe in der rechten Hand (wobei bei nicht gehöriger Geschicklichkeit im Manipuliren die Flüssigkeit sehr leicht übersteigt), Abspritzen der Röhre in ein Becherglas, Zustöpseln der die braune jodhaltige Flüssigkeit enthaltenden Retorte, vorsichtiges Umschütteln zur Aufnahme etwa freien Jods von der Jodkaliumlösung, wobei die Flüssigkeit nicht an den Stöpsel kommen darf, Ausgiessen der völlig erkalteten Flüssigkeit in das Becherglas (sollte sich in derselben noch ungelöstes Jod befinden, so muss vor dem Ausschütten noch etwas festes Jodkalium hinzugefügt werden), Verdünnen auf $^1/_2$ l, Entnehmen von 100 ccm in ein Becherglas, Hinzufügen von titrirtem unterschwefligsauren Natron, so lange sich noch eine deutlich rothe Farbe zeigt, dann Hinzufügen von wenig, etwa 2 g, frischem Stärkekleister, Hinzutröpfeln von so viel Natronsalz, bis die entstandene blaue Farbe eben verschwindet; etwaige Controle durch Zurücktitriren mit Normaljodlösung bis zum Wiedererscheinen der blauen Farbe. — Herstellung der titrirten Natronsalzlösung durch Lösen von 24.8 g Natronsalz in Wasser zu 1 l, dann von 0.1—0.2 g reinem Jod in 18 g Jodkalium, frei von Jodsäure, zu 1 l, wo dann 1 ccm Normalsalzlösung 0.0127 g Jod entspricht, enthalten in 1 ccm Lösung, so dass sich gleiche Volumina ersetzen.

Fig. 62.



Einen modificirten Apparat zeigt Fig. 62, bei welchem das an dem Lösekolben befestigte Kugelrohr in ein enges durch Wasser gekühltes Rohr taucht, welches die Jodkaliumlösung in höherer Schicht enthält.

Verfahren. 2. Levol's Eisenmethode.[1]) Erhitzen von 0.5—0.6 g Braun-

1) Dingl. 85, 299 (Levol); 197, 422 (Pattinson). Fresen. Ztschr. 1869, S. 509 (Teschemacher u. Smith).

stein und 0.8—1.0 g Claviersaitendraht (durchschnittlich mit 0.996 g reinem Eisen) mit Salzsäure bei Luftabschluss im Kolben mit Kautschukventil (Fig. 10, S. 13), wobei sich aus dem entstandenen Eisenchlorür eine dem entwickelten Chlor entsprechende Menge Eisenchlorid bildet ($Mn O_2 + 4 H Cl = Mn Cl_2 + 2 Cl + 2 H_2 O$ und $2 Cl + 2 Fe Cl_2 = Fe_2 Cl_4$), Verdünnen der Flüssigkeit auf $^1/_2$ l, Entnehmen von 100 ccm, nach vollständiger Abkühlung Titriren der nicht oxydirten Eisenoxydulmenge mit Chamäleon (S. 60), Bestimmung der vom Chlor oxydirten Eisenmenge durch die Differenz, wo dann 2 Atome Eisen (112) 1 Atom Mangansuperoxyd (87.14) entsprechen.

Statt metallischen Eisens auch Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, $Fe SO_4 + (NH_4)_2 SO_4 + 6 H_2 O$, und zwar etwa 7 g auf 1 g 70proc. Braunstein und 8—9 g bei höherem Gehalte, wo dann 2 Atome des Salzes (784) 1 Atome Mangansuperoxyd (87.14) entsprechen. Anwendung der zu titrirenden Probeflüssigkeit in kaltem und stark verdünntem Zustande, damit die Salzsäure vom Chamäleon nicht zersetzt wird, oder Anwendung von saurem chromsauren Kali statt letzteren (Chromatprobe).[1]) Ein Eisenoxydulgehalt des Erzes bewirkt bei dieser in England üblichen Probe (iron test), dass ein Theil des Chlors zur höheren Oxydation des ersteren verwandt wird.

XVIII. Schwefel. (K. Pr. 412.)

72. Erze. Gediegener Schwefel (Schwefelerden), Schwefelkies, $Fe S_2$ mit 53.33 S und 46.67 Fe, Magnetkies, $5 Fe S . Fe_2 S_3$ mit 39.5 S, Kupferkies, $Cu Fe S_2$ mit 34.89 S. Erze.

73. Destillationsproben zur Ermittelung des aus einem Erze ausbringbaren Schwefelgehaltes.

a) Schwefelerden. Erhitzen von 0.5—1 kg Erz in einer dichten Thonretorte mit anlutirtem Porzellanrohre an deren Halse über einer Feuerung (Fig. 35, 36, S. 27, 28) zur starken Rothgluth, wobei sich der Schwefeldampf in dem eben in Wasser tauchenden Porzellanrohre absetzt; Abnehmen des Rohres, Sammeln, Trocknen und Wägen des Schwefels. Verfahren.

Gerlach[2]) leitet überhitzten Wasserdampf in eine das Erz enthaltende Glasretorte, aus deren Halse der übergehende Schwefel in eine Wasser enthaltende Schale tropft.

b) Schwefelkies. Erhitzen von 2—5 g, wohl zur Verhütung des Sinterns mit dem gleichen Volum Quarz oder Kohlenpulver gemengt, in einer 30—40 cm langen und 13—15 mm weiten einseitig geschlossenen Glasröhre, welche mit dem offenen Ende in eine andere einseitig geschlossene Röhre gesteckt ist, in einem organischen Verbrennungsofen (Fig. 58, S. 113) oder über einer anderen Wärmequelle (S. 27), Abschneiden des Röhrenendes mit dem sublimirten Schwefel, Wägen desselben, Vertreiben des Schwefels durch Wärme und Wiederwägen. Reiner Schwefelkies giebt im Grossen höchstens 23 Proc. Schwefel ($7 Fe S_2 = 6 Fe S . Fe S_2 + 6 S$), Kupferkies höchstens 9 Proc. ($Cu_2 S + Fe_2 S_3 = Cu_2 S + 2 Fe S + S$). Verfahren.

1) Mohr, Titrirmethode 1874, S. 632. Polyt. Centr. 1871, S. 1117. Oxalsäureprobe in Fresen. Ztschr. 1870, S. 410. 2) Dingl. 230, 66.

Untersuchungsmethoden.

74. Schwefelproben zur Ermittelung des Schwefelgehaltes einer Substanz. Solche Proben können angestellt werden zur Ermittelung der Ergiebigkeit eines Erzes an schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation, oder an Schwefel für die Lechbildung, zur Controle der Röstung u. s. w., und werden dieselben seltener auf trocknem Wege (Lechprobe), als auf nassem ausgeführt.

Zweck. A) Trockne Probe (Rohstein- oder Lechprobe). Bezweckt die Ermittelung der Menge von Schwefelmetallen, namentlich Schwefeleisen, in einem Erze nach Abscheidung der beigemengten oxydischen und erdigen u. s. w. Bestandtheile durch Solvirungsmittel, indem der Eisengehalt der erfolgenden Leche beim Hüttenprocesse die zur Schlackenbildung erforderliche Eisenmenge liefern oder zur Ansammlung von Gold und Silber dienen soll.

Verfahren. Einfüllen eines Gemenges von 1 Centner (5 g) Erz mit 10 Pfund (0.5 g) Colophonium in eine Bleitute (Fig. 42, S. 30, nicht in einen Bleischerben (Fig. 39, S. 29) wegen leichter Oxydation des Schwefeleisens), darauf 2—3 Centner (10—15 g) Borax, 1—2 Centner (5—10 g) metallfreies Glas, zu oberst eine Kochsalzdecke und ein Stückchen Kohle, Schmelzen in Gelbrothgluth im Windofen oder Muffelofen resp. nach dem Durchschlagen der Flamme (S. 24) oder dem Abflammen (S. 36) 30—45 Minuten, vorsichtiges Entschlacken des spröden, rasch anlaufenden und zerfallenden Königs aus Schwefeleisen von der gut geflossenen Schlacke, Wägen und Zerschlagen desselben zur Erkennung anwesender fremder Schwefelmetalle am Bruchansehen (bei nur Schwefelkies feinkörnig und speissgelb, bei Kupferkies messinggelb, bei Schwefelblei weissgrau und blättrig, bei Zinkblende strahlig oder blättrig, halbmetallisch glänzend und schwarzgrau, bei Antimon- und Arsenmetallen feinkörnig und weissgrau).

Beispiele. Ungarn[1]): Bei leichtflüssigen Erzen 1 Centner (5 g) beschickt mit Lechfluss (2 calcinirter Borax und 1 eisenfreies Glas), indem das Gemenge von Erz und 230 Pfund (11.5 g) Fluss zu unterst in die Tute gethan, darauf 460 Pfund (23 g) Fluss und zu oberst 160—200 Pfund (8—10 g) Kochsalz kommen und Schmelzen im Muffelofen; bei strengflüssigen Erzen Schmelzen von $^1/_4$ Centner Erz (1.25 g) mit Lechfluss und $^3/_4$ Centner (3.2 g) reinem leichtflüssigen Kiesschlieg, dessen Lechgehalt in Abzug gebracht wird, oder mit 5—10 Pfund (0.25—3.5 g) Kupfer als Ansammlungsmittel; Ausgleichsdifferenz 5 Pfund (0.25 g) für jeden Halt. — Přibram: Mengen von 50 Pfund (5 g) Erz mit $^2/_3$ Fluss aus 100 Pfund (10 g) Borax, 20 Pfund (2 g) Glas nebst 4 Pfund (0.4 g) Kohlenstaub, Darüberstreuen des noch vorhandenen Drittels, dann Kochsalzdecke und ein Stückchen Kohle (bei gerösteten Erzen wohl auch $^1/_2$ Pfund (0.05 g), bei rohen bis 2 Pfund (0.2 g) Kupferzusatz, allmähliches Erhitzen der geschlossenen und lutirten Tuten im Steinkohlenwindofen (S. 25) bis zur mässigen Rothgluth, dann 30—35 Minuten langes Schmelzen bei heller Rothgluth. — Beschickung von Lech mechanisch einschliessenden Schlacken: 3 Centner (30 g) mit 2 Centnern (20 g) Borax und 5 Centnern (50 g) Glas, darauf Kochsalzdecke und Kohlenstückchen und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde Schmelzen bei Gelbrothgluth.

B) Nasse Proben.[2])

Verfahren. 1. Gewichtsanalytische Probe. Zersetzen von 1 g Erz durch rauchende Salpetersäure, Wegkochen fast aller Salpetersäure, Zusatz von Salzsäure, Erhitzen, wobei sich der Schwefel rasch löst (nicht zu langes Erhitzen, damit keine Schwefelsäure fortgeht), Abdampfen zur Trockne, Erwärmen des Rückstandes mit Salzsäure zum

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 255. 2) Muspratt, techn. Chem. 6, 8.

Austreiben der Salpetersäure (es erfolgen sonst zu hohe Resultate), Verdünnen, Filtriren, Fällen des Filtrates mit Chlorbarium, Abfiltriren des Baryumsulfates auf dichtes schwedisches Papier (wohl unter Anwendung der Piccard'schen Filtrirröhre), Trocknen, Glühen und Wägen ($BaSO_4$ mit 34.356 Proc. SO_3 und 13.73 Proc. S). — Bestimmung des Schwefels in Kiesen, Kiesabbränden und ausgelaugten Abbränden [1]) durch Erhitzen von 0.5 g im Platintiegel mit 10 Theilen einer Mischung von 2 Theilen Natriumcarbonat und 1 Theile Salpeter, Auslaugen u. s. w. und schliesslich Fällen durch Chlorbarium nach näheren Angaben in der Quelle. — Verfahren zur Bestimmung namentlich geringer Mengen Schwefels in Materialien und Producten der Eisenindustrie zu Creuzot: [2]) Leiten eines Gemisches von $^3/_4$ Wasserstoff und $^1/_4$ Kohlensäure über die in einer Porzellanröhre erhitzte Substanz, Einführen des gebildeten Schwefelwasserstoffs in eine saure Silberlösung und Berechnen der Schwefelmenge aus dem Gewichte des Schwefelsilbers.

2. Maassanalytische Proben. [3])

Verfahren.

a) Zusammenreiben von 1 g Erz mit 2 g reinem Salpeter oder mit 3 g Natriumcarbonat und ebensoviel Salpeter, Erhitzen des Gemenges in einem in einen Ansiedescherben (Fig. 37, S. 29) gestellten Eisenblechschälchen von 55 mm Weite und 25 mm Tiefe allmählich in der rothglühenden Muffel; nach 5—8 Minuten ruhigen Flusses Aufweichen der Masse im herausgenommenen erkalteten Schälchen mit heissem Wasser, Filtriren in ein kleines Becherglas, Auswaschen des Rückstandes mit möglichst wenig Wasser, allmählicher Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure, Erhitzen auf dem Sandbade zum Austreiben der salpetrigen Säure, Zutröpfeln von titrirter Chlorbariumlösung aus einer in $^1/_4$ ccm getheilten Bürette so lange zur möglichst concentrirten heissen Lösung, bis keine weisse Trübung nach jedesmaligem Umrühren und Absetzen mehr entsteht. 1 ccm Normalflüssigkeit mit 0.152 g Chlorbarium fällt 0.050 g Schwefelsäure, entsprechend 0.020 g Schwefel oder 5 Proc. Schwefelsäure und 2 Proc. Schwefel aus. Die Probe erfordert einige Uebung zur Erkennung des Reactionsendes, für welches auch Indicatoren, z. B. von Wildenstein Kaliumchromat, vorgeschlagen sind oder das Abfiltriren einiger Tropfen und Zusatz von Chlorbarium.

Nach Wildenstein: Versetzen der auf 45—55 ccm verdünnten schwefelsäurehaltigen Lösung mit einem geringen Ueberschusse von titrirter Chlorbariumlösung, Kochen während $^1/_2$—1 Minute nach vorherigem Zufügen von kohlensäurefreiem Ammoniak in geringem Ueberschusse, dann Hinzutröpfeln von titrirter Lösung von neutralem Kaliumchromat so lange immer nur in Quantitäten von $^1/_2$ ccm behufs Fällung der überschüssigen Baryterde, bis die Flüssigkeit nach dem Umschwanken und Klären eine deutlich gelbe Färbung zeigt; hierauf wieder Zurücktitriren mit einigen Tropfen Chlorbarium bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit, wobei man dem Niederschlage jedesmal zum Absetzen Zeit lässt oder einige Tropfen abfiltrirt. Normallösungen: 1 ccm Chlorbarium = 0.015 g Schwefelsäure und 1 ccm Chromlösung = 0.01 g Schwefelsäure. Probe auf $^1/_5$ Proc. Schwefel genau.

---

1) Fresen. Ztschr. 1877, S. 335. B. u. h. Ztg. 1877, S. 241. 2) Dingl. 233, 124 (Rollet). 3) Muspratt's techn. Chem. 6, 9. Fresenius' Ztschr. 1, 323 (Wildenstein).

Verfahren. b) Behandlung von durch Salzsäure zersetzbaren Schwefelmetallen (z. B. von Fe, Zn, Mn, Sb u. s. w.) mit solcher in einem mit Retorte verbundenen Kölbchen (Fig. 61, S. 125), Einleiten des entwickelten Schwefelwasserstoffs in eine titrirte Lösung von Jod in Jodkalium ($SH_2 + J_2 = JH + S$) und Titriren des nicht veränderten Jodes mit unterschwefligsaurem Natron (S. 126). [1])

XIX. Brennmaterialien. (K. Pr. 438.)

Arten. **75. Brennmaterialien.** [2]) Dieselben können sein: feste (rohe oder natürliche und verkohlte oder künstliche, agglomerirte oder Briquettes, Stücke und Pulver), flüssige (Petroleum, Theeröle) und gasförmige (natürliche Gase, Gicht- und Generatorgase, Leuchtgas).

Zusammensetzung. Die rohen Brennmaterialien haben etwa nachstehende Durchschnitts-Zusammensetzung:

	C	H	O
Holzfaser (Cellulose = $C_6H_{10}O_5$)	44.44	6.17	49.39
Torf	60.44	5.96	33.60
Lignit	66.96	5.27	27.76
Erdige Braunkohle	74.20	5.89	19.90
Steinkohle, jüngere	76.18	5.64	18.07
„ ältere	90.50	5.05	4.40
Anthracit, jüngerer	92.85	3.46	3.19
„ älterer	94.20	2.50	3.30

Reinigung. Zur Entfernung von erdigen Beimengungen aus fossilen Brennmaterialien vor der docimastischen Untersuchung rührt man dieselben im zerkleinerten Zustande in Schwefelsäure von 1.4 spec. Gew. ein (in Sodafabriken [3]) in eine Lösung von Natriumsulfat), und rührt um, wobei die schwereren Erden zu Boden gehen, während die oben aufsteigende Kohle mit einem Löffel weggenommen, gut ausgewaschen und getrocknet wird.

76. Brennmaterialproben. Die Untersuchung hat sich auf folgende, den Werth der Brennstoffe hauptsächlich bedingende Punkte zu beziehen:

Wassergehalt. 1. Hygroskopischer Wassergehalt. Erwärmen von 1 Centner (5 g) zerkleinertem Probirgute im Uhrglase im Wasserbade (rohe Brennstoffe) oder (Holzkohlen, Cokes) bei höheren Temperaturen (120—150° C.) im Luftbade oder auf der Trockenscheibe (Fig. 2, S. 6), Erkaltenlassen im Exsiccator (Fig. 17a, S. 16) und Wägen, wiederholtes Trocknen und Wägen bis zur Erzielung übereinstimmender Resultate.

Wassergehalt in lufttrocknem Holze und Torfe 15—20 Proc.; in lufttrocknen Braunkohlen, und zwar in Lignit 10—15 Proc., muschliger Kohle 10—5 Proc., erdiger Kohle bis 25 Proc.; Grubenfeuchtigkeit in Steinkohlen 1—10 Proc., Wassergehalt in Holzkohlen 10—12 Proc., in Cokes 5—10 Proc.

Verkohlungsprobe. 2. Kohlenausbringen. Erhitzen von 1—2 Centner (5—10 g)

1) Dingl. 210, 184. 2) Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde. 2. Aufl. 1879, S. 64. Muck in B. u. h. Ztg. 1876, S. 286 (Steinkohlen). 3) Dingl. 190, 76.

Material in kleinen Bruchstücken oder als Pulver in einer bedeckten Bleitute (Fig. 42, S. 30) im Muffelofen (Fig. 25, S. 21) allmählich bis zur Rothgluth und bis zum Aufhören der am Deckel sich zeigenden Flamme, Wägen des Rückstandes nach dem Erkalten und gleichzeitige Beobachtung bei Steinkohlen des Aggregatzustandes der Cokes (Back-, Sinter- und Sandcokes), letzterer wohl noch sicherer zu erkennen beim Erhitzen von 1 g Kohle in einem Platintiegel von 40 mm Höhe und 24 mm Bodendurchmesser bei 3 cm Abstand des Tiegelbodens von der Gasbrennermündung. [1])

Veränderlichkeit des Kohlenausbringens je nach der mehr oder weniger raschen Steigerung der Hitze und der Höhe der Temperatur und mit dieser abnehmend, weshalb behufs der Vergleichung mehrerer Brennstoffe die Verkohlung bei gleichen Temperaturen vorgenommen werden muss. Ausbringen im Grossen meist geringer als im Kleinen. Ausbringen an Holzkohlen in Meilern durchschnittlich 21—22 Proc. dem Gewichte nach, dem Volum nach 55 Proc. bei Nadel- und 48 Proc. bei Laubhölzern, in Oefen resp. 25—27 und 60—65 Proc., bei sauerstoffreichen jüngeren Steinkohlen bis 60 Proc., bei halbmageren 78—83 Proc., bei anthracitischen 84—87 Proc. und bei wirklichen Anthraciten 88—93 Proc. dem Gewichte nach.

Backfähigkeit.

Bestimmung der Backfähigkeit der Steinkohlen nach Richters [2]) durch Mengen von 1 g derselben im fein gepulverten Zustande mit 0.1, 0.2, 0.3 u. s. w. g, d. h. sovielmal 0.1 g feinem Quarzpulver, bis der nach dem Glühen der Kohle im bedeckten Porzellantiegel zurückbleibende Cokeskuchen bei vorsichtigem Auflegen von einem 0.5 kg Gewichtstück eben zerdrückt wird. War in diesem Falle z. B. 0.5 g Quarzpulver angewandt, so ist die Backfähigkeit = 5.

Flüchtige Bestandtheile.

3. Flüchtige Producte ergeben sich aus der Differenz zwischen Kohle und rohem Brennstoffe nach Abzug des Wassergehaltes. — Zur Bestimmung der Gasergiebigkeit einer Kohle: Erhitzen von 5 g in einer Glasretorte oder Röhre (Fig. 58, S. 113) und Auffangen des entwickelten Gases in einem graduirten Cylinder unter Quecksilber (Fig. 58, S. 113), nachdem dasselbe zwei Waschflaschen mit Barytwasser und Bleiacetat zur Absorption von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff passirt hat.

Aschenbestimmung.

4. Aschengehalt. Erhitzen des feingeriebenen Rückstandes von der Verkohlungsprobe (Kohle und Asche) auf einem Röstscherben (Fig. 7, S. 10) unter der nicht vom Luftzuge zu stark getroffenen Muffel bis zum vollständigen Verschwinden schwarzer Theile, Wägen der Asche und Beachtung ihrer physikalischen Eigenschaften (Farbe, ob gesintert oder pulverförmig u. s. w.).

Gyps und Schwefelkies verändern sich bei der Veraschung und beeinträchtigen das Proberesultat, was besonders in Rücksicht kommt, wenn z. B. Steinkohlenankäufe auf den Minimalgehalt an Asche basirt sind. [3]) Aschengehalt von Holz 0.15—2, durchschnittlich 1 Proc. (mit bis 70 Proc. Kalkcarbonat und bis 20 Alkalicarbonaten); Holzkohle 3—4 Proc.; Torf 0.5—50, durchschnittlich 6 bis 12 Proc. (bis 35 Proc. thoniger Sand, bis 40 Proc. magnesiahaltiger Gyps, bis 30 Proc. Eisenoxyd, bis 3 Proc. Alkalien, ferner Phosphorsäure und Chlor); Braunkohle bis 50, durchschnittlich 5—15 Proc. (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Schwefelsäure, untergeordnet Magnesia, Alkalien, Chlor, reich an Schwefel als

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 287. 2) Dingl. 195, 71. 3) B. u. h. Ztg. 1878, S. 61 (Muck).

Gyps und Schwefelkies, arm an Phosphor); Steinkohle 0.5—30, durchschnittlich bei besten Steinkohlen 4—7, bei mittleren 8—14 und bei schlechteren über 14 Proc. [Asche meist Bisilicat von Thonerde mit Kalkerde (1—20 Proc.), Eisenoxyd (1 bis 75 Proc.), Alkalien (0—3 Proc.), $^1/_2$—2 Proc. Schwefelgehalt]; Cokes 1—30, bei guten Cokes bis 10 Proc., Phosphorgehalt 0.0025—0.05 Proc. — Schwefelbestimmung[1]) in einer Steinkohle oder in Asche davon: Schmelzen von 1 g Substanz mit 8 g Salpeter, 4 g Potasche und 16 g Kochsalz im Platintiegel, Aufweichen der Schmelze in Wasser, Zusatz von Salzsäure, Filtriren, Fällen des Filtrates mit Chlorbaryum und Wägen des Baryumsulfates mit 13.8 Proc. Schwefel (s. auch Schwefelproben).

Arten der W.-E.

5. Wärme-Effecte. Für die Anwendbarkeit eines Brennstoffes zu einem vorliegenden Zwecke ist die Bestimmung wichtig, wie viel Wärme gleich grosse Gewichtstheile (absoluter Wärme-Effect) oder gleich grosse Volumtheile (specifischer Wärme-Effect) verschiedener Brennstoffe liefern; auch kann die Intensität der erzeugten Wärme (pyrometrischer Wärme-Effect) in Frage kommen.

Letztere ermittelt man entweder durch Berechnung oder durch Pyrometer[2]), am besten mittelst Fischer's Calorimeters[3]), Siemens' elektrischen Pyrometers[4]) oder mittelst des Schmelzpunktes von Legirungen nach modificirtem Prinsep'schen Principe.[5]) Der specifische Wärme-Effect ergiebt sich durch Multiplication des absoluten Wärme-Effectes mit dem specifischen Gewichte des betreffenden Brennstoffes und von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des absoluten Wärme-Effectes empfiehlt sich für docimastische Zwecke besonders das Berthier'sche Verfahren.

Bestimmung des abs. W.-E.

Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes nach der Berthier'schen Probe beruht auf dem Welter'schen Gesetze, nach welchem sich die absoluten Wärmeeffecte verschiedener Brennmaterialien verhalten wie die zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmengen, entnommen aus Oxyden (Bleioxyd), deren freigemachte Metallmenge (Blei) dann den entlassenen Sauerstoffmengen und somit auch den absoluten Wärmeeffecten entspricht.

Das Welter'sche Gesetz basirt darauf, dass nach älteren Versuchen von Rumford, Despretz u. A. der absolute Wärmeeffect (W.-E.) von Kohlenstoff zu Wasserstoff sich wie 1.00 : 3.03 verhält und nahezu in diesem Verhältnisse auch die Sauerstoffmengen stehen, welche 1 Theil dieser Elemente zu ihrer Verbrennung bedürfen (1 : 3). Nach neueren Untersuchungen von Favre und Silbermann u. A. verhalten sich aber die absoluten W.-E. von Kohlenstoff und Wasserstoff wie 1 : 4.3 und ist dadurch das Welter'sche Gesetz hinfällig geworden, weshalb die nach dem Berthier'schen Verfahren erhaltenen Resultate nur annähernde sind, sich aber der Wahrheit um so mehr nähern, je kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer das Brennmaterial ist, während die Resultate bei wasserstoffreichen Brennstoffen um $^1/_9$—$^1/_2$ gegen andere genauere calorimetrische Ermittelungen zu niedrig ausfallen. Wegen grosser Bequemlichkeit und rascher Ausführbarkeit wird das Verfahren in der Praxis öfters angewandt und giebt unter den angeführten Verhältnissen namentlich bei Untersuchung verschiedener Sorten desselben Brennstoffes ganz brauchbare Resultate.

Verfahren.

Inniges Mengen von 1 g genau abgewogenen feinzertheilten Brennmaterials in der Mengkapsel (Fig. 6, S. 9) oder im Probir-

---

1) Schwefelbestimmung in Steinkohlen u. s. w.: Oest. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1874, S. 11 (Eschka). Fresen. Ztschr. 12, 32, 178; 14, 16 (Sauer). B. u. h. Ztg. 1875, S. 228. (Hayes). 2) Kerl, Grundr. d. allg. Hüttenkunde. 1879, S. 85. 3) Dingl. 225, 468. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1879, S. 1694. 4) Dingl. 217, 291. B. u. h. Ztg. 1871, S. 450; 1873, S. 231, 396; 1874, S. 463; 1876, S. 156; 1877, S. 109. 5) Freiberger Jahrb. 1879, S. 154. B. u. h. Ztg. 1879, S. 126 (s. Anhang).

gefässe (Bleitute, Fig. 42, S. 30) mit 40—50 g feingesiebter, von Bleikörnern, organischen Stoffen und Mennige freier Glätte (oder besser 70—90 g reinem Bleiweiss), Bedecken mit 20—25 g Glätte (oder 30—40 g Bleiweiss) und allmähliches Erhitzen der bedeckten Tute im Muffelofen (Fig. 25, S. 21) bis zum völligen Flusse, dann Steigerung der Hitze während kurzer Zeit, wobei die oxydabeln Bestandtheile auf Kosten des Bleioxydes verbrennen und um so mehr Blei abscheiden, je reicher sie an ersteren sind; Herausnehmen der Tute nach $^1/_2$—$^3/_4$stündiger Schmelzzeit, Erkaltenlassen, Entschlacken, Wägen des abgebürsteten Königs und Division seines Gewichtes durch die Menge des angewandten Probirgutes, um zu erfahren, wie viel Blei von 1 Theile desselben reducirt wird. Nach dieser Probe kann auch die Werthbestimmung des Graphites [1]) stattfinden.

Bei schon in niedrigerer Temperatur zersetzbaren Brennstoffen Anwendung von leichtschmelzigerem Bleioxychlorid (40 g im Gemenge mit 1 g Brennstoff und 30 g als Decke), zu erhalten durch Zusammenschmelzen von 3 Gewichtstheilen rother Glätte und 1 Theil Chlorblei in einem hessischen Tiegel.

1 Theil reiner Kohlenstoff reducirt das 34 (genauer 34.52) fache Blei, Holz 12—15, durchschnittlich 13.95 Theile (= 3200 Wärmeeinheiten = 0.41 Proc. Kohlenstoff), Torf 8—18, irländische Sorten bis 27 Theile, Braunkohlen 14—26 Theile, Steinkohlen und zwar Sandkohlen 21—31, Sinterkohlen 19—27, Backkohlen 23—31 und Anthracit 26—33 Theile, Holzkohle 28—33.7 Theile, Cokes 22—30 Theile Blei. Ein Schwefelkiesgehalt des Brennstoffes erhöht die Bleimenge (1 Theil FeS_2 reducirt 8.72 Theile und 1 Theil FeS 7.18 Theile Blei aus Glätte). — Nennt man p das Gewicht des Bleikönigs, so ist der Wärmeeffect in Calorien oder Wärmeeinheiten ausgedrückt $x = \frac{8080}{34.5}\, p = 234\, p$, welcher Werth bei grossem Wasserstoffgehalte der Brenstoffe noch mit einem zwischen 1 und $^7/_8$ liegenden Coëfficienten zu multipliciren ist.

Beispiel. Bei einem Flammofenprocesse sollen 100 kg Steinkohle durch Holz ersetzt werden; wie viel ist von letzterem zu nehmen? Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes für beide Brennstoffe nach dem Berthier'schen Verfahren, welche resp. 24 und 14 Theile Blei reduciren mögen. Alsdann ist $14 : 24 = 100 : x$ und $x =$ 170 kg Holz ersetzen 100 kg Steinkohlen. Sollen die sich ersetzenden Brennstoffmengen dem Volumen nach bestimmt werden, so braucht man nur die obigen Zahlen 24 und 14 mit dem specifischen Gewichte des betreffenden Brennstoffs zu multipliciren und die sich ergebenden Producte zu einer ähnlichen Proportion zu formiren (specifischer Wärmeeffect).

Chem. physikalisches Verhalten. 6. Physikalisches und chemisches Verhalten. Als von Einfluss auf das Verhalten der Brennstoffe im Feuer, beim Transporte u. s. w. sind zu beachten: Structurverhältnisse, Dichtigkeit, Grösse und Form der Stücke, specifisches Gewicht, Verhalten beim Einwerfen in die glühende Muffel oder in einen Windofen (leichte oder schwierige Entzündlichkeit, ruhiges Brennen oder Zerspringen dabei, Entstehung kurzer oder langer, mehr oder weniger rauchiger Flammen, Hervortreten von Gerüchen, Zerreiblichkeit u. s. w.; chemische Zusammensetzung des Brennstoffes und der pulverigen, sinternden oder schlackenden Asche u. dergl. m.

1) Kerl, Thonwaarenindustrie 1879, S. 91.

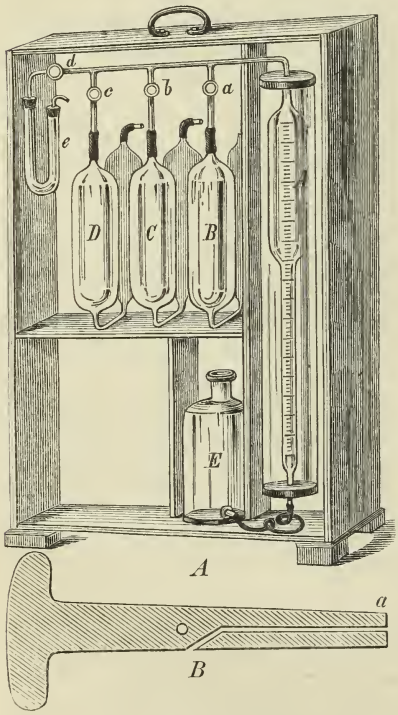
Werth der Untersuch.

77. Untersuchung der Rauchgase. Zur Beurtheilung der Vorgänge bei Verbrennungsprocessen [1]) ermittelt man die Geschwindigkeit der Rauchgase und der den Ofen passirenden Luftmenge mittelst eines Anemometers [2]), die Stärke des Luftzuges mittelst des Zugmessers [3]), die Intensität der Wärme mittelst Pyrometers [4]) und den Gehalt der Rauchgase hauptsächlich an Kohlensäure, Kohlenoxyd und freiem Sauerstoffe:

Orsat's Verfahren.

1. Mittelst des Orsat'schen Apparates [5]), welcher selbst in der Hand gewöhnlicher Leute bei einiger Uebung und Intelligenz praktisch wohl verwerthbare Resultate giebt und darauf beruht, dass ein abgemessenes Volumen Gas der Reihe nach durch Absorptionsmittel für seine Hauptbestandtheile (Kalilauge für Kohlensäure, pyrogallussaures Kali für Sauerstoff und Kupferchlorürlösung für Kohlenoxydgas) geführt und nach der Absorption des betreffenden Gases das zurückbleibende Gasvolum immer gemessen wird, wo sich dann aus der Differenz der Gehalt an dem absorbirten Gase ergiebt. Der Apparat, in einem transportablen Holzgehäuse von 50 cm Höhe und 25 cm Breite hat nach der neuesten Fischer'schen Construction nachstehende Einrichtung (Fig. 63):

Fig. 63 u. 64.



A in einem Glascylinder eingeschlossene Bürette, mit dem unteren Ende mittelst Kautschukschlauches mit der Wasserflasche *E* verbunden, fasst 100 ccm und ist in dem unteren engeren 40 ccm fassenden Theile in $^1/_5$ ccm, im oberen weiteren Theile in ganze ccm eingetheilt. *B C D* mit engen Glasröhren gefüllte und mit der Bürette mit Hilfe des dickwandigen Capillarröhrensystemes in Verbindung befindliche Absorptionsgefässe (*B* für Kalilauge, *C* für pyrogallussaures Kali und *D* für Kupferchlorürlösung oder eine Flüssigkeit, die durch Schütteln von Kupferhammerschlag mit einem Gemenge von gleichem Volumen Ammoniak und kalt gesättigter Salmiaklösung erhalten worden). *a b c*

1) Kerl, Thonwaarenindustrie. 1879, S. 301. 2) Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1878, No. 1. 3) Dingl. 171, 43 (List). Notizbl. d. deutsch. Ver. f. Fabrikation von Ziegeln u. s. w. 9, 96; 11, 191; 13, 40, 42. Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1877, No. 46. 4) Kerl, Grundr. d. allg. Hüttenkunde. 1879, S. 85. Mitchell, practical Assaying, p. 131. 5) Fichet-Ramdohr, Gasfeuerung, Halle 1875. Ann. d. min., Vol. VIII, livr. 6 de 1875. B. u. h. Ztg. 1874, S. 232; 1875, S. 143; 1876, S. 72; 1877, S. 147. Dingl. 219, 420 (Weinhold). Fresen. Ztschr. 1877, S. 343 (Seyberth). Oest. Ztschr. 1877, No. 11, 13, 16. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 20, 318. Dingl. 227, 258; 229, 262 (Fischer). Winkler, Anl. z. chem. Untersuchung der Industriegase, 2. Abth., 1877, S. 159.

einfach durchbohrte gewöhnliche Hähne, *d* ein Winkler'scher Hahn *B* (Fig. 64) mit einer Längsdurchbohrung ausser einer einfachen Durchbohrung, an seinem äusseren Ende *a* durch einen Gummischlauch mit einem Aspirator zu verbinden, wo sich dann bei richtiger Stellung des Hahnes das Rohr *e* (mit etwas Wasser versehen und lose mit Baumwolle gefüllt zur Sättigung des Gases mit Wasserdampf und zur Zurückhaltung von Staub) und das damit verbundene Gaszuführungsrohr mit dem zu untersuchenden Gase füllen lässt.

Das Manipuliren mit dem Apparate geschieht in folgender Weise: Stellung des Hahnes *d* so, dass er mit der äussern Luft communicirt, Heben der mit Wasser gefüllten Flasche *E*, wobei sich *A* vollständig mit Wasser füllt und die Luft aus *d* entweicht; Schliessen von *d* nach *A* hin, Oeffnen des Hahnes *a* und Senken der Flasche *E*, wo sich dann das Absorptionsgefäss *B* bis zu der gleich unterhalb des Hahnes *a* befindlichen Marke mit der Absorptionsflüssigkeit (Kalilauge) füllt, worauf man den Hahn *a* schliesst; Füllen von *C* mit pyrogallussaurem Kali und *D* mit Kupferchlorürlösung in gleicher Weise aus den communicirenden gleich grossen, dahinterliegenden Gefässen, welche zur Fernhaltung von Sauerstoff aus *B*, *C* und *D* durch ein gemeinschaftliches Glasrohr mit 3 Querstücken und durch Gummischläuche mit einem schlaffen Gummiballon von etwa 200 ccm Inhalt verbunden sind; Ansaugen der zu untersuchenden Rauchgase durch den Aspirator, Herstellung der Verbindung von *e* und *A* durch den Hahn *d*, nachdem vorher durch Heben der Flasche *E* die Bürette *A* vollständig gefüllt; dann wieder Senken von *E*, wobei sich *A* mit dem Gase füllt; nochmaliges Entweichenlassen des letzteren durch abermaliges Heben von *E* bei gehöriger Stellung von *d*, um die in den Capillarröhren enthaltenen geringen Mengen Luft zu entfernen. Nachdem so *A* mit dem Gase gefüllt, Drücken des Gases durch dieselbe beschriebene Manipulation nach einander nach *B*, *C* und *D* und jedesmal Zurücksaugen nach *A*, um das in *B*, *C* und *D* absorbirte Gasvolum zu messen.

Orsat hat seinen Apparat auch dahin erweitert, dass gleichzeitig noch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe bestimmt werden können.[1]) — Neuerdings ist ein Gasprüfer von Schwackhöfer[2]) empfohlen, welcher sich vor dem Orsat'schen durch mindere Zerbrechlichkeit und sichere Handhabung auszeichnen soll.

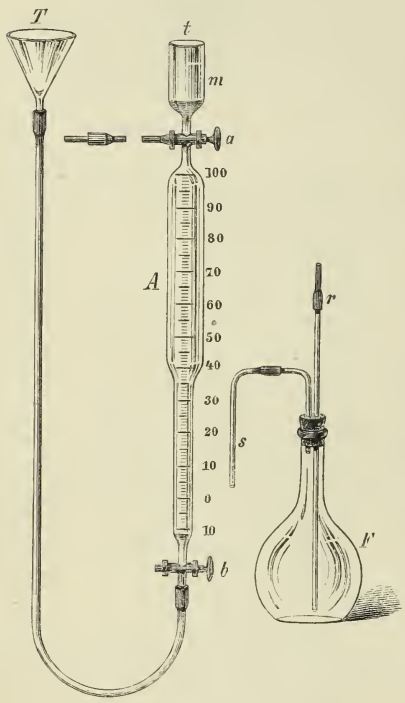
Bunte's Verfahren.

2. Mittelst Bunte's Bürette[3]) (Fig. 65), welche die Entfernung der absorbirenden Flüssigkeiten nach ihrer jedesmaligen Anwendung aus der Bürette ohne Gasverlust und dadurch eine unbegrenzte Zahl von Absorptionsmitteln zulässt, auch gestattet, dass das in der Bürette eingeschlossene Gas nach jeder Absorption unter gleiche Druckverhältnisse gebracht wird. *A* Bürette, von dem Winkler'schen Hahn *a* bis zu dem gewöhnlichen Hahne *b* in etwas mehr als 110 ccm und in deren Bruchtheile getheilt. *t* den obern Theil der Bürette bildender Trichter mit 25 ccm Fassungsraum bis zur Marke *m*. Füllen der Bürette *A* mit Gas dadurch, dass *a* mittelst Kautschuk-

1) Ann. d. min. 1875, T. VIII, p. 501. Oest. Ztschr. 1877, No. 13. B. u. h. Ztg. 1878, S. 123. Dingl. 221, 284; 227, 171 (Fischer). Winkler, Anl. z. chem. Untersuch. der Industriegase, 2. Thl., S. 198. 2) Ztschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. für Steyermark u. Kärnthen 1878, No. 3—6, S. 78. 3) Dingl. 227, 167; 228, 46.

schlauches mit der Gasleitung verbunden und durch b so lange Gas gesaugt wird, bis alle Luft aus A entfernt; sodann Schliessen von a und b und Stecken eines an dem einen Ende mit Glasstäbchen geschlossenen Kautschukschlauches über die Spitze von a; zur Normirung des Gasvolums in der Bürette auf 100 ccm unter dem bekannten Drucke Drücken von Wasser durch den mit dem Trichter T und der Spitze der Bürette verbundenen, mit Wasser vollständig gefüllten Gummischlauch in die Bürette bis zum Nullpunkte derselben, Schliessen von b und Oeffnen von a nach m hin, wobei ein Theil des Gases entweicht und der eingeschlossene Rest desselben unter dem Drucke der Atmosphäre und einer einige cm hohen Wassersäule steht. Auf gleiche Weise lässt sich bei jedem beliebigen Stande der Flüssigkeit in der Bürette das Gas unter gleiche Druckverhältnisse bringen und es bedarf bei der üblichen Angabe der Versuchsresultate in Procenten des Gesammtvolumens einer Correction für den Druck, welcher vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht.

Fig. 65.



Manipulationsverfahren bei die Bürette füllenden Rauchgasen mit Gehalt an Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff: Verbindung der capillar gebohrten Spitze b der Bürette durch den Gummischlauch r mit der Flasche F, Oeffnen des Hahnes b, Saugen an dem Schlauche s, wobei Wasser aus der Bürette A nach F gesaugt, dann b sofort wieder geschlossen wird; Entfernung der Flasche F von der Bürette und Eintauchen von deren Spitze in eine Schale mit Kalilösung, welche beim nun folgenden Oeffnen des Hahnes b nach A eindringt und das ausgesaugte Wasser ersetzt; Schütteln der oben oder unten angefassten Bürette (zur Verhütung einer Erwärmung) behufs Absorption der Kohlensäure, dann, sobald dieselbe geschehen, Verbindung von t mit A durch den Hahn a, wodurch Wasser bis zur vollständigen Druckausgleichung in A eintritt; Ablesen des verschwundenen Kohlensäurevolumens an der Bürette. Ermittlung des Sauerstoffs auf gleiche Weise durch Absaugen eines Theils der Kalilauge und Eintretenlassen von pyrogallussaurem Kali, während zur Bestimmung des Kohlenoxydgases das pyrogallussaure Kali aus der Bürette vollständig entfernt werden muss durch wiederholtes Absaugen der Flüssigkeit aus A

durch *b* und Einfliessenlassen von Wasser durch *a* aus *t*, bis das Absorptionsmittel vollständig entfernt, worauf man Kupferchlorürlösung in angegebener Weise einführt.

Anhang.

A. Tabellarisehe Uebersichten.

1. Atomgewichte.

	Alte Aequivalentgewichte.	Neue Atomgewichte.		Alte Aequivalentgewichte.	Neue Atomgewichte.
Aluminium	13.7	27.4	Nickel	29.3	58.6
Antimon	122	122	Niobium	47	94
Arsen	75	75	Osmium	99.2	199.4
Baryum	68.5	137	Palladium	53.3	106.6
Beryllium	4.7	9.3	Phosphor	31	31
Blei	103.5	207	Platin	99	198
Bor	11	11	Quecksilber	100	200
Brom	80	80	Rhodium	52.2	104.4
Cadmium	56	112	Rubidium	85.5	85.5
Calcium	20	40	Ruthenium	52.2	104.4
Cäsium	133	133	Sauerstoff	8	16
Cerium	—	91.2	Schwefel	16	32
Chlor	35.5	35.5	Selen	39.7	79.4
Chrom	26.1	52.2	Silber	108	108
Didym	48	95	Silicium	14	28
Eisen	28	56	Stickstoff	14	14
Erbium	56.3	112.6	Strontium	43.8	87.5
Fluor	19	19	Tantal	91	182
Gold	197	197	Tellur	64	128
Indium	56.7	113.4	Thallium	204	204
Jod	127	127	Thorium	—	231
Iridium	99	198	Titan	25	50
Kalium	39	39.1	Uran	60	120
Kobalt	29.5	59	Vanadium	—	51.3
Kohlenstoff	6	12	Wasserstoff	1	1
Kupfer	31.7	63.4	Wismuth	210	210
Lanthan	46	90	Wolfram	92	184
Lithium	7	7	Yttrium	30.85	61.7
Magnesium	12	24	Zink	32.6	65.2
Mangan	27.5	55	Zinn	59	118
Molybdän	46	96	Zirkonium	44.8	89.6
Natrium	23	23			

Aeltere Angaben.

2. Schmelzpunkte von Metallen und Hüttenproducten[1]), Glühegrade.

	Schmelzpunkte nach Celsius.	Glühegrade nach Celsius.
Zinn	228	—
Wismuth	264	—
Thallium	290	—
Cadmium (455° C.; Siedepunkt 891° C.)	320	—
Blei	335	—
Zink (Siedepunkt nach Becquerell 891°, nach Deville 1040°)	412	—
Antimon	432	—
Anfangendes Glühen	—	525
Dunkelrothgluth	—	700
Aluminium	700	—
Anfangende Kirschrothgluth	—	800
Starke Kirschrothgluth	—	900
Bronze	900	—
Rothe Glätte	954	—
Völlige Kirschrothgluth	—	1000
Silber (nach Becquerell 916°)	1000	—
Kupferstein	1002	—
Messing	1015	—
Bleistein	1027	—
Schwarzkupfer	1027	—
Rohstein	1047	—
Bleispeise	1062	—
Kupfer	1090	—
Gold (nach Becquerell 1037°)	1200	—
Helles Glühen	—	1200
Weissglühen	—	1300
Blei- und Bleisteinschlacke	1315—1330	—
Rohschlacke	1330—1360	—
Schwarzkupferschlacke	1345	—
Eisenhohofenschlacke	1390—1430	—
Kobalt (1400°)	—	—
Starke Weissglühhitze	—	1400
Blendende Weissglühhitze	—	1500—1600
Roheisen (nach Becquerell 1050—1200°)	1500—1700	—
„ weissstrahliges, nach v. Tunner	1600	—
„ graues Holzkohlenr., nach v. Tunner	1700	—
Palladium (nach Becquerell 1360—1380°)	1600	—
Nickel (1600°)	—	—
Wolfram (1700,°)	—	—
Mangan (nach John 1500, nach Becquerell 1600°)	—	—
Uran und Molybdän (1600°)	—	—
Chrom (1700°)	—	—
Stahl (nach Becquerell 1300—1400, nach v. Tunner 1850°)	1700—1900	—
Stabeisen (nach Becquerell 1600°)	1900—2100	—
Platin (nach Debray 2000, nach Becquerell 1460—1480°)	2534	—
Iridium (2400°)	—	—

1) Aeltere Schmelzpunkte meist nach Plattner; die in Klammern eingeschlossenen neueren nach Becquerell (cf. Kerl, Grundr. d. allg. Hüttenkunde. 1879, S. 87).

Die auf das Prinsep'sche Princip (Temperaturbestimmungen nach dem Schmelzpunkte von Legirungen) basirte Methode von Plattner ist in ihren Consequenzen unhaltbar, wenn auch nicht ohne Wahrscheinlichkeit für mittlere Strengflüssigkeit von Substanzen. Auch hat die Bestimmung der Schmelzpunkte der in obigem Verzeichnisse angeführten alten Schmelzproducte der Freiberger Hütten noch wenig Bedeutung mehr, da diese Producte sich bei den neueren Processen wesentlich geändert haben.

Neuerdings sind von Erhard und Schertel mit Hilfe des Porzellanluftthermometers Bestimmungen der Schmelzpunkte von Metallen, Legirungen, Hüttenproducten, Silicaten, Mineralien und Gesteinen vorgenommen, welche, zur Zeit als die verlässlichsten anzusehen, im Nachstehenden mitgetheilt werden sollen.

3. Schmelzpunkte von Metallen, Legirungen, Hüttenproducten, Gebirgsarten und Silicaten nach Erhard und Schertel. [1])

Neuere Angaben.

a) Metalle und Legirungen.

			Ag	.	.	.	.	.	.	954
80	Ag	20	Au	.	.	.	.	.	.	975
60	„	40	„	.	.	.	.	.	.	995
40	„	60	„	.	.	.	.	.	.	1020
20	„	80	„	.	.	.	.	.	.	1045
			Au	.	.	.	.	.	.	1075
95	Au	5	Pt	.	.	.	.	.	.	1100
90	„	10	„	.	.	.	.	.	.	1130
85	„	15	„	.	.	.	.	.	.	1160
80	„	20	„	.	.	.	.	.	.	1190
75	„	25	„	.	.	.	.	.	.	1220
70	„	30	„	.	.	.	.	.	.	1255
65	„	35	„	.	.	.	.	.	.	1285
60	„	40	„	.	.	.	.	.	.	1320
55	„	45	„	.	.	.	.	.	.	1350
50	„	50	„	.	.	.	.	.	.	1385
45	„	55	„	.	.	.	.	.	.	1420
40	„	60	„	.	.	.	.	.	.	1460
35	„	65	„	.	.	.	.	.	.	1495
30	„	70	„	.	.	.	.	.	.	1535
25	„	75	„	.	.	.	.	.	.	1570
20	„	80	„	.	.	.	.	.	.	1610
15	„	85	„	.	.	.	.	.	.	1650
10	„	90	„	.	.	.	.	.	.	1690
5	„	95	„	.	.	.	.	.	.	1730
			Pt	.	.	.	.	.	.	1775

b) Hüttenproducte und Gesteine.

	Entsprechende Legirung	Temper.
Schlacke von der Erzarbeit der Muldner Hütte (blasig)	70 Au 30 Ag	1030°
Desgl., zinkreich (blasig)		
Dieselben beiden Schlacken völlig geflossen .	90 „ 10 Pt	1130°

1) Freiberger Jahrb. 1879, S. 154. B. u. h. Ztg. 1879, S. 126.

	Entsprechende Legirung	Temper.
Kupfersteinconcentrationsschlacke	80 Au 20 Ag	1045°
Melaphyr von Mulatto Pechstein von Arran	94 „ 6 Pt	1106°
Asbest	60 „ 40 „	1300°
Temperatur im Porzellanofen (mittl. Scharffeuer)	50 „ 50 „	1400°
Eisenhohofenschlacke (50 SiO_2, 17 Al_2O_3, 3 FeO, 30 CaO)	49 „ 51 „	Bildung. 1392°
Schmelzpunkt 77 Au 23 Pt = 1208°.		
Freiberger Rohschlacke (48 SiO_2, 9 Al_2O_3, 37 FeO, 4.5 CaO, 1.5 MgO)	59 „ 41 „	1326°
Schmelzpunkt 84 Au 16 Pt = 1166°.		
Freiberger Bleischlacke (36.5 SiO_2, 40.5 FeO, 8.5 Al_2O_3, 4.0 CaO, 3.0 MgO, 7.5 BaO) .	75 „ 25 „	1220°
Schmelzpunkt 85 Au 15 Pt = 1160°.		
Freiberger Schwarzkupferschlacke (32.7 SiO_2, 60.3 FeO, 7.0 Al_2O_3)	67 „ 33 „	1273°
Schmelzpunkt 83 Au 17 Pt = 1172°.		
Rohschlacke aus 3.45 trocknem Erze und 5.25 Bleischlacke	68 „ 32 „	1267°
2.4 Rohstein, Schmelzpunkt 83 Au 17 Pt = 1172°.		
Bleischlacke aus 2.34 geröstetem Bleierze, 1.80 geröstetem Rohsteine, 5.00 Bleischlacke, 0.30 Cokespulver	77 „ 23 „	1208°
0.73 Werkblei mit etwas Bleistein, Schmelzpunkt der Schlacke 85 Au 15 Pt = 1160°.		

c) Silicate.

	Bestandtheile zur Bildung der Silicate.	Legirung, welche geschmolzen war.	Temper. der Bildung.
1)	29.1 SiO_2 70.9 BaO . . .	42 Au 58 Pt	1444°
2)	37.6 SiO_2 62.4 BaO . . .	„	„
3)	52.0 SiO_2 48.0 CaO . . .	„	„
4)	61.8 SiO_2 38.2 CaO . . .	„	„
5)	59.8 SiO_2 40.2 MgO . . .	„	„
6)	69.0 SiO_2 31.0 MgO . . .	„	„
7)	64.3 SiO_2 35.7 Al_2O_3 . . .	„	„
8)	73.0 SiO_2 27.0 Al_2O_3 . . .	„	„

Für No. 1—8 diente das stärkste erreichbare Essenfeuer; vor dem Sauerstoffgebläse konnten 1—6 zu klaren Perlen geschmolzen werden; die beiden Thonerdesilicate schmelzen unter gleichen Umständen nur unvollkommen.

B. Unterharzer Betriebsproben.

Probenehmen.

Nach Bräuning[1]) werden im Oker'schen Probirlaboratorium für die Rammelsberger Erze und daraus erfolgte Hüttenproducte nachstehende Probirmethoden angewandt, nachdem von je 500—1500 Centnern (25000—75000 kg) Erz, bis zu Stücken von Faustgrösse zerkleinert, durch Kreuzung einige Centner Proben genommen, dieselben im Pochwerke zerkleinert, im Mörser feingestossen und gesiebt sind:

Probirmethoden.

a) Blei (S. 43). Zersetzen von 1—2 Probircentnern (3.75—7.5 g) Erz durch Königswasser, Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure, Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Trocknen des Filters auf dem Röstscherben unter der Muffel, Mengen der Masse mit der 3fachen Menge schwarzem Flusse (1 Salpeter und 2 Weinstein), Schmelzen unter Zusatz von 20—30 Pfund (0.75—1.13 g) Eisendraht mit schwacher Kochsalzdecke im hohen Bleischerben (Fig. 39, S. 29) unter der Muffel 15—20 Minuten.

b) Kupfer. Filtrat von der Schwefelsäureprobe (a) auf 1 l verdünnt, 250 ccm davon entnommen, mit 10—15 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. versetzt, durch Schwefelwasserstoff gefällt, Behandlung des Niederschlags, wenn die Farbe auf grössere Mengen Antimon und Arsen deutet, mit Schwefelnatrium, Auflösen des Rückstandes von Schwefelkupfer in 20—30 ccm mässig verdünnter Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Elektrolysiren des Kupfers (S. 54). — Schwedische Probe (S. 54), welche allerdings auf Kosten der Genauigkeit schneller zum Ziele führt, zur Bestimmung des Kupfers in Zwischenproducten durch Aufschliessen von 1 Centner (3.75 g) Probegut mit Königswasser, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Fällen des Kupfers durch Zink und Glühen des Fällkupfers unter der Muffel. — Heine'sche colorimetrische Probe (S. 61) für kupferarme Producte (Schlacken, Extractionsrückstände) durch Zersetzung von 1 Centner (3.75 g) Substanz mittelst Königswassers, Uebersättigen mit Ammoniak, Filtriren, Verdünnen auf ein bestimmtes Volum und Vergleichen mit Musterflüssigkeiten.

c) Eisen. Oxydation des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage (b) mit Salpetersäure, Eindampfen auf ein geringeres Volum, Fällen mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in Salzsäure, Reduction mit Zinnchlorür und Zurücktitriren des Ueberschusses von Zinnchlorür durch Jodlösung (Kerl's Eisenprobirkunst 1875, S. 16).

d) Zink (S. 104). Filtrat vom Eisenniederschlage mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit Ferrocyankalium volumetrisch auf Zink untersucht.

e) Silber (S. 63). Ansieden von 1 Centner (3.75 g) Erz u. s. w. mit 10 Centnern (37.5 g) Kornblei im Gemenge mit 15—20 Pfund

1) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate, Bd. 25.

(0.55—0.75 g) Borax im Ansiedescherben bei einer Decke von 10 Pfund (0.37 g) Borax, Abtreiben der Bleikönige auf Kapellen aus 3 Theilen Holzasche und 1 Theil Knochenmehl, Auswägen der Silberkörner auf 0.2 Pfundtheile (S. 32) = 0.002 Proc. — Schwarzkupfer und Rohkupfer werden mit der 20fachen Menge Kornblei angesotten, Feinsilberproben nach der Volhard'schen Methode gefertigt (S. 76), welche einfacher und schneller auszuführen ist als die Gay-Lussac'sche, und hinsichtlich der Genauigkeit derselben nicht nachsteht.

f) Gold (S. 86). Auflösen der Körner von der Ansiedeprobe (e) in chlorfreier Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., vorsichtiges Erhitzen zum Sieden und, wenn keine Einwirkung der Säure mehr zu bemerken, Trennen der silberhaltigen Flüssigkeit vom Golde, Auswaschen desselben, Einbringen in einen tarirten Porzellantiegel, gelindes Glühen und Wägen. — Bestimmung des Goldgehaltes bei Feinsilberproben nach S. 76.

g) Schwefel (S. 128). Digestion von $^1/_2$ Centner (1.87 g) roher oder gerösteter Erze mehrere Stunden in der Kälte mit concentrirter rauchender Salpetersäure, Zusatz eines gleichen Quantums concentrirter Salzsäure, Erhitzen auf dem Sandbade bis zur Entfernung der Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum. — Oder zuweilen, leichter auszuführen und hinreichend genaue Resultate ergebend, Schmelzen mit salpetersauren und kohlensauren Alkalien in eisernen Schalen unter der Muffel u. s. w. (S. 129).

C. Schaffner'sche Zinkprobe (S. 102) nach der Ausführungsmethode von Brunnlechner. [1])

Herstellung d. Schwefelnatriumlösung.

Auflösen von Schwefelnatriumkrystallen in Wasser bis zur Uebersättigung in der Wärme, Kaltstellen, Absetzenlassen, Abziehen der klaren Lösung, Verdünnen mit der 10—11fachen Menge Wasser dem Volum nach; Einfüllen der Lösung in eine Flasche von 4—5 l Rauminhalt mit Kork, durch welchen einerseits ein Glasheber mit Kautschukrohr und Quetschhahn bei etwas ausgezogenem Ende geht, andererseits ein kurzes mit einem Hahne oder Korkhütchen verschliessbares oder fein ausgezogenes Glasröhrchen; Umschwenken des Flascheninhalts, Füllen des Hebers bei geschlossener Flasche durch Einblasen am kleinen Röhrchen und gleichzeitiges Oeffnen des Quetschhahns; Stehenlassen der Flüssigkeit mindestens 12 Stunden vor dem Gebrauche; Veränderlichkeit ihres Gehaltes durch Oxydation des Schwefelnatriums innerhalb 24 Stunden um 2.5—3 Tausendtheile minus. — Abwägen von so viel chemisch reinem Zinke, als annähernd in der Erzprobe enthalten ist, bei z. B. 40 Proc. der letzteren und 0.5 g Einwage zur Probe etwa 0.2 g Zink, Auflösen desselben in einem Halbliterkolben mit 10 ccm concentrirter Salzsäure, Verdünnen mit 100 ccm Wasser, Versetzen mit 50 ccm Ammoniak, Umschwenken und

1) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1879, No. 37.

einige Zeit Stehenlassen, weil sonst der Indicator zu schnell angegriffen wird und ein zu hoher Wirkungswerth der Titrirflüssigkeit resultirt. 1 ccm Lösung soll wenigstens 8 und höchstens 10 mg Zink aus der Probe fällen.

Vorbereitung des Probirgutes.

Auflösen (von 0.5 g bei über 20 Proc. Gehalt, 1 g bei weniger) von Galmei und gerösteter Zinkblende in concentrirter Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure, rohe Zinkblende und Kieselzinkerz mit Königswasser; bei Abscheidung gallertartiger eisenhaltiger Kieselsäure Verdünnen, Abgiessen der Flüssigkeit vom Rückstande, Ablösen des Ansatzes vom Boden mit einem Glasstabe, Erhitzen desselben nochmals mit Säure und Vereinigung der Flüssigkeiten; bei Ausscheidung von Schwefel aus kiesigen Erzen Zusatz rauchender Salpetersäure oder von Kaliumchlorat; stetes Eindampfen der Lösung zur Syrupconsistenz zur Entfernung überschüssiger Säure, Aufnehmen mit einigen Tropfen Salzsäure, Verdünnen mit 20 ccm Wasser, Zusatz von 30 ccm Ammoniak und 15 ccm Ammoniumcarbonat, Absetzenlassen, Filtriren in einen Kolben von 500 ccm Fassungsraum, Auswaschen mit 30 ccm warmem Ammoniak und zuletzt mit warmem ammoniakhaltigen Wasser; bei viel Eisenoxydhydrat nochmals Lösen und Fällen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. — Bleihaltige Erze: Aufschliessen mit Salpetersäure, Abdampfen mit Schwefelsäure, Abfiltriren von Blei- und Calciumsulfat; bei geringem Kalkgehalte auch Behandlung des Erzes mit Salpetersalzsäure und Fällung des Bleies mit 30 ccm Ammoniak und 15 ccm Natriumphosphat; bei viel Kalk Auflösen des Niederschlages und nochmalige Fällung.

Titriren.

Anwendung eines Gestelles mit drei Etagen, die oberste zur Aufnahme der Flasche mit Schwefelnatrium, die zweite schmälere zur Aufnahme der Indicatorflüssigkeit in einem Fläschchen mit Pipette, die unterste mehr hervorragende zur Aufnahme des Kolbens mit der Zinklösung, darüber die Quetschhahnbürette an an der vertikalen Wand befestigten Armen und ihre Mündung unter dem Quetschhahnrohre der Flasche mit Titerflüssigkeit. Zunächst zweimaliges Austitriren des Probetiters, wobei Differenzen höchstens in den Decimalen zulässig sind. Ist E das Gewicht des eingewogenen Zinks in cg, Q die zur Ausfällung verwendete Menge Titrirflüssigkeit in ccm, M die Gesammtmenge der Probeflüssigkeit in ccm, so ist der Titer

$$T = \frac{100\,E}{[Q - (M \times 0.007)]},$$

wenn Eisenoxydhydratflocken, oder

$$T = \frac{100\,E}{[Q - (M \times 0.005)]},$$

wenn in Eisenchlorid getränktes Papier (S. 102) als Indicator angewendet worden.

Beim Titriren der Proben jedesmaliges Zulaufenlassen von $^1/_3$—$^1/_2$ der beiläufig nothwendigen Menge Fällungsmittel, mehrmals Umschwenken, Tröpfeln aus einem Glasröhrchen mit angeblasener Kugel, in welches Eisenchloridlösung durch Luftverdünnung gesogen, durch Erwärmen der Kugel mit der Hand einen Tropfen in die Probe, Zerschlagen des

entstandenen Klümpchens von Eisenoxydhydrat durch heftiges Umschwenken in möglichst gleich grosse Flocken von 1—1.5 mm Durchmesser, unter stetem Schwenken Zusatz von Schwefelnatriumlösung in ccm bis zum Eintritte eines Verfärbens der Flocken, Abwarten noch 1 Minute der Reaction der noch unwirksam gebliebenen Flüssigkeitstheilchen und Beendigung der Ausfällung durch tropfenweises Zugeben von Schwefelnatrium. Wenn V die verbrauchte Menge des Fällungsmittels in ccm, T der Titer, M die Gesammtmenge der Flüssigkeit in ccm nach Beendigung der Probe, so ist der Zinkgehalt in Procenten

$$Z = \frac{T}{100} [V - (M \times 0.007)]$$

für Flockenreaction und

$$Z = \frac{T}{100} [V - (M \times 0.005)]$$

bei Anwendung getränkter Papierstreifchen von 2 cm Seitenlänge. Bei Anwendung von Flocken Fortsetzung des Titrirens behuf Feststellung des Titers bis zum vollständigen Schwarzwerden, beim Titriren der Erzlösungen aber nur so lange, bis das Rothbraun der Flocken in eine grünliche Missfarbe übergegangen. Zur Erzielung einer scharfen Reaction sind Bedingung: ungefähre gleiche Grösse der Flocken; vorsichtiges Umschwenken des Kolbens, damit die Flocken nicht weiter zerschlagen werden; nicht zu viel Zusatz des Fällungsmittels auf einmal, dessen Strahl die Flocken nicht treffen darf, sondern nach den Kolbenwandungen abfliessen muss; Austitriren bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Reaction allmählicher und gleichförmiger eintritt, aber dabei Beobachtung der Vorsicht, dass man die Titrirflüssigkeit in längeren Intervallen zusetzt; Gleichartigkeit in Bezug auf Quantität und Zeit in der Behandlung der Proben; Beurtheilung des Farbentons im reflectirten Lichte und Fixirung des Eindrucks des Gesammtbildes; Controle der Flockenreaction durch eine Tupfprobe.

Bleibestimmung.

Erforderliche Bestimmung eines über 0.5 Proc. betragenden Bleigehaltes im Zinkerze durch Auflösen von 2 g in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen bis zum Entweichen weisser Dämpfe, Erkaltenlassen, Verdünnen mit 20 ccm Wasser, Filtriren, Auswaschen bis das Waschwasser mit Schwefelammonium keine Reaction mehr zeigt, Abspülen des Niederschlages (Blei- und Calciumsulfat, Gangart) in ein Becherglas, Digeriren mit einem Gemenge von weinsaurem Ammoniak und überschüssigem Ammoniak, Abfiltriren der Bleilösung, Fällen des Bleies mit Schwefelsäure, Trocknen und Wägen des Bleisulfates oder Trennen desselben vom Filter, Verbrennen des Filters und Glühen des Niederschlages (siehe auch S. 45).

Register.

A.

Abäthmen der Kapellen 31. 68.
Abdampfen 13.
Abstrich, Bleiprobe 44. Silberprobe 67.
Abtreiben, von silberh. Blei 67, von goldhaltigem Blei 79.
Abzug, Bleiprobe 44. Silberprobe 67.
Amalgamirrückstände, Silberprobe 65.
Amalgamsilber 62. Silberprobe 64.
Amboss 33. 35.
Amerika, Sturzprobenahme 3. Bleiprobe 42. Kupferprobe 48. Goldprobe 78.
Ammoniumcarbonat 11. 38.
Andouin-Deville's Petroleum-Gasofen 23.
Anemometer 134.
Ansiedeprobe für Silbererze 63. 65. 141; für Golderze 78
Ansiedescherben 29.
Antimon, als Ansammlungsmittel 38.
Antimonblüthe 114.
Antimonerze 114. Ansiedeprobe 64.
Antimonium crudum 114.
Antimonnickel 88.
Antimonproben 114.
-silber 62. Ansiedeprobe 64.
Antreiben 68.
Apothekerwage 32.
Argentan, Ansiedepr. 64. Nickelpr. 89.
Armblei, Abtreiben 70.
Arsen, als Ansammlungsmittel 38. Ged. Arsen 116.
Arsengläser, farbige 117.
Arsenige Säure 116.
Arsenikalische Erze, Ansiedeprobe 64.
Arsenikalkies 116.
Arsenkies 116.
Arsennickelglanz 88.
Arsenproben 116.
Aschengehalt der Brennstoffe 131.
-sieb 33.
Atakamit 46.
Atomgewichtstabelle 137.
Auflösen 13; bei Luftabschluss 13.
Aufschliessen 10.
Aushiebprobe 4.
Australien, Goldwaschprobe 78.
Auswägen der Könige u. s. w. 8.

B.

Backenkluft 33.
Backfähigkeit von Steinkohlen 131.
Balling's Silberprobe 69.
Barrenprobe 5.
Belgische Bleiprobe 39. 41.
Berggold 77.
Berthier's Brennmaterialprobe 132.
Beschicken 9.
Blättertellur 77.
Blaufarbenglasprobe 97.
Blei, gekörnt 37. Als Ansammlungsmittel 38.
Bleiberg, Bleiproben 41. 45.
Bleiglanz 39. Ansiedeprobe 64.
-glätte 36. 37. Zur Zersetzung von Schwefelmetall 36. 63. Bleiprobe 44. Silberprobe 67.
-legirungen, Bleiprobe 45.
-proben 39. 141. 144.
-Windöfen 25.
-sack 68.
-scherben 29.
-schlacken, Bleipr. 44. Tiegelpr. 67.
-schwere 63. Tabellen 81. 82.
-stein, Bleipr. 43. Ansiedepr. 64.
-tuten 30.
-vitriol 39. 44.
-weiss 36.
Blicken 68.
Blicksilber, Gay-Lussacprobe 73.
Blutlaugensalz 36.
Bohrer 33.
Bohrprobe 5.
Boraxglas 37.
Bournonit 46.
Brandsilber, Probenehmen 4. 5. Gay-Lussacprobe 73.
Braunit 121.

Braunsteinproben 121.
Brennen 10.
Brennmaterialien, Probenehmen 3. Zusammensetzung 130. Wassergehalt 130. Kohlenausbringen 130. Aschengehalt 131. Wärmeeffecte 132. Absol. W.-E. 132. Specif. W.-E. 133. Reinigung von Erden u. s. w. 130.
Brennmaterialproben 130.
Brom 38.
-silber 62.
Bronce, Ansiedeprobe 64.
Bronceprobe für Zinnerze 107.
Buckelblech 34.
Bügelwage 32.
Büretten 19.
Bunsen's Braunsteinprobe 123.
Bunte's Gasbürette 135.
Buntkupfererz 46.

C.

Cadmiumprobe 104.
Calciniren 10.
Calorimeter 132.
Cessarienprobe 5.
Chamäleon 38. Zur Kupferprobe 60. Zur Zinnprobe 109. Zur Uranprobe 119. Zur Chromprobe 121. Zur Braunsteinprobe 127.
Chili, Silbertiegelprobe 66.
Chromeisenstein 119.
Chromproben 119.
Cokeskapellen 31.
Colorimetrische Proben 2. 19. 31. Bleiprobe 46. Kupferpr. 61. Nickelpr. 96.
Concentrationsprobe b. Ansieden 65.
Cornische Kupferprobe 51. Zinnprobe 107.
Cyankalium 36. Bleiprobe 41. Kupferprobe 59. Zinnprobe 108.

D.

Dampftrockenapparat v. Scheibler 6.
Darrkupfer, Ansiedeprobe 64.
Decantiren 14.
Destilliren 12.
Destilliröfen 27.
Deville's Gebläseofen 26.
Docimasie 1.
Dürrerze, Ansiedeprobe 64.

E.

Einguss 34.
Einränkprobe 63.
-scherben 29.
Einwiegewage 31.
Eisen, als Niederschlagsmittel für Blei 37. 38. Zum Kupferfällen 52. Ansiedeprobe 64. Goldprobe 80.
-hohofenschlacke 38.
-oxyd 37.
-probentiegel 30.
Eisenprobe, Unterharzer 141.
-tiegel f. Bleiproben 30
-tuten 30.
Elektrolyse 1.
Enargit 46.
England, Bleiproben 40. 42. Silbertiegel-
Erdkobalt 97. [probe 87.
Erfrieren d. Abtreibprobe 68.
Erzankauf, Verwägen dabei 4.
-wage 31.
Eschka's Quecksilberprobe 113. (Inhaltsverz. XI.)
Exsiccator 15. 33.

F.

Fällung 13.
Fällungsanalysen 16.
Fahlerz 46. Röstung 47. Quecksilberhaltig 112.
Federglätte 68.
Feinprobe 71.
Ferrocyankaliumprobe, f. Zink 104. 141.
Fikentscher-Nolte's Braunsteinprobe 124.
Filtriren 14; mit Wasserluftpumpe 14.
Flammofenrückstände, Bleiprobe 44.
Fleitmann's Kupferprobe 60.
Fliegensteinprobe 116.
Flugstaub, Bleiprobe 44.
Fluss, schwarzer, grauer, weisser, roher 35.
-mittel, leichtschmelzigstes 37.
-spath 37.
Fluthafter, Bleiprobe 43. Ansiedeprobe 64. Tiegelprobe 67.
Franklinit 99.
Französische Tiegel 30.
Freiberg, Probenauswägen 8. Bleiprobe 42. Schlackenprobe auf Silber 67.
Fresenius-Will'sche Braunsteinpr. 123.

G.

Gaarkupfer, galvan. Probe 56. Silberpr. 70.
Gaarmachen von Schwarzkupfer 48. Auf dem Scherben 48. Auf der Kapelle 50. Vor dem Löthrohre 50.
-scherben 29.
Gabelkluft 33.
Galvanische Kupferprobe 54. Batterie 55. Nickelprobe 92. Zinkprobe 101. Cadmiumprobe 104.
Garnierit 88.
Gasmuffelofen v. Perrot 23.
-windofen v. Perrot 25.
Gay-Lussac'sche Silberprobe 73.
Gebläseöfen 25.
Gekrätz, Probenehmen 3. Ansiedeprobe 64. Tiegelprobe 78.
Gelbbleierz 39. Bleiprobe 44.
Geschur und Gekrätz, Bleiprobe 44. Ansiedeprobe 64.
Gewichte 32. Gramm-, Centner-, österr.. engl., amerik. Probirgewichte 32.

Glanzkobalt 97.
Glaspulver 36. 38.
Glaukodot 97.
Glühen 10.
Gold, reines 38. Ged. 77. In Platin 88.
-amalgam, Goldpr. 80.
-amalgamationsprobe 77.
-erze 77.
-haltiges Blei, Wismuth und Eisen, Goldprobe 80.
-kies 77. 79.
-krätzen, Probenahme 3. Goldsilberprobe 87. Goldprobe 78.
-löck hen 80. 83.
-münzen 82.
-proben 77. Unterharzer 142.
-apparat v. Mathey u. Johnson 84, v. Tookey 84.
-löseköIbchen 82. 83. 86.
-quarz 78.
-röllchen 80. -Probe 82.
-verluste bei Goldproben 85.
-waschprobe 77.
Goldschmidt's Farbenskala der Goldlegirungen 81.
Granalienprobe für Legirungen 5.
Graphit 35. 38.
-probe 133.
-tiegel 30.
Grauspiessglanzerz 114.
Greenockit 104.
Grünbleierz 39. Bleiprobe 44.
Güldischprobe 86.

H.

Haken 33.
Hämmer 33. 35.
Hart's Zinnprobe 107.
Haufenprobe 2.
Hausmannit 121.
Heine'sche Kupferprobe 61.
Herd, bleiischer, Bleiprobe 44. Ansiedeprobe 64.
Herpin's galvan. Kupferprobe 56.
Holzkohlenpulver 35.
Hornsilber 62.
Hydrostatische Silberprobe 77.

I u. J.

Jaquelin-Hubert's Kupferprobe 62.
Idria, Quecksilberprobe 112.
Indicator, bei Titrirproben 16. 38. Für Zinkproben 102.
Joachimsthal, Wismuthprobe 110.
Jodometrische Proben, für Zinnerze 107; für Schwefelwasserstoff 130.
Jodsilber 62.
Iridium in Gold 86.
Jüptner's Goldprobe 86.

K.

Kalkcarbonat 37.
Kanonenmetall, Ansiedeprobe 64.
Kapellen 23. 30. 70.
-presse 30.
-probe 67.
-zug 31. 69. 72.
Käse 24.
Kelchtuten 30.
Kienstöcke, Ansiedeprobe 64.
Kiesabbrände 129.
Kieselgalmei 99.
Kieselmalachit 46.
Kläre 30.
Klüfte 33.
Knochenmehl 30.
Kobalt, Bestimmung in Nickel 94. 95. 96.
-blüthe 97.
-erze 97. Ansiedeprobe 64.
-kies 97.
-proben 97.
Kochsalz 38.
Kolben 13.
Kohlenkapellen 31.
-mangan 121.
-sieb 33.
Kornblei 37. 63.
-blech 34.
-bürste 34.
-wage 32.
-zange 34.
Krämerwage 32.
Krätzen, Probenahme 3. Ansiedepr. 64. Tiegelprobe 67.
Kreuzungsprobe 3.
Krücke 33.
Kühlkasten 33.
-eisen 34.
Küstel's Quecksilberprobe 113.
Kupelliren 67.
Kupfer, reines 38. Ged. 46. Ansiedeprobe 64.
-arseniate 46.
-erze 46. Ansiedeprobe 64.
-glanz 46.
-kies 46. Schwefelprobe 127.
-leche 47.
-legirungen 51.
-münzen 71.
-nickel 88.
-phosphate 46.
-proben 46. 141. Deutsche 47. Cornische 47. 51. Schwedische 52. Galvan. 52. Sulfürprobe 57. Rhodanprobe 58. Volumetr. Proben von Parkes 59 und Fleitmann 60. Unterharzer 141.
-tiegel 30.
-schieferprobe 54. 60.
-schlacken 51. 61.
-stein, Ansiedepr. 64.
-tuten 30.

Kupfervitriol 46.
-wismuthglanz 110.

L.

Lakmustinctur 38.
Lampen 15.
Lasur 46.
Leche, Pr. f. nickelh. 95.
Lechprobe 48. 51. 89. 128.
Legirungen, Probenahme 4.
Levol's Zinnprobe 106. 108. Braunsteinprobe 126.
Löffel 33.
Löthrohrproben 2. Beim Kupfergaarmachen 50.
Loupe 33.
Löwe's Bleiprobe 46.
Luftbad 6. 33.

M.

Maassanalyse 1. 16.
Magnetkies 127.
Malachit 46.
Manganit 121.
Manganproben 121.
Mascazzini's Bleiprobe 46.
Mechernich, Bleiprobe 41.
Mehl 35.
-scherben 7.
Meissel 33.
Melanglanz 62.
Mengkapsel 9. 33.
Mennige 44.
Messen der Zuschläge 9.
Messflaschen 18.
Messing, Ansiedeprobe 64.
Mexico, Ansiedeprobe 66. Tiegelprobe für Silber 66.
Miargyrit 62.
Mischcylinder 18.
Mohr's Bleiprobe 45.
Mönch und Nonne 29. 31.
Montana, Goldwaschprobe 78.
Muffel 20.
-blatt 20.
-ofen 20.
Munscheid's Gasofen 27.
Münzen, Probenehmen 5. Silbergehalt 71. Gay-Lussacprobe 73. Ostindische Silberprobe 77.
Münzkapellen 71.
-öfen 22. 71.
-proben 5. 71.
-wage 32.

N.

Nässprobe 5.
Nässprobengewicht 6.
Nickelblüthe 88.
-erze 88. Ansiedeprobe 64.
-haltige Kupfer-, Schwefel- u. Magnetkiese 88. Probirverfahren 92. 95.
Nickelhaltige Leche 95.
Nickelkies 88.
-münzen, Kupfersulfürprobe 57. Rhodanürprobe 58. 96. Zusammensetzung 71. Nickelprobe 89.
-proben 88.
-silicate 88.
-spiessglanz 88.
Niederschläge, Trocknen 15. Glühen 15.
Niederschlagsprobe für Blei 39.
Normallösungen 17.

O.

Oberharz, Bleiprobe 42.
Ofenbrüche, Ansiedeprobe 64.
-gezäh 32.
Organischer Verbrennungsofen 113.
Orsat's Apparat 134.
Osmirid, in Platin 88.
Oxydationsanalysen 16.

P.

Parkes' Cyankaliumprobe 59.
Patera's Wismuthpr. 111. Uranpr. 119.
Pelouze'sche Kupferprobe 59.
Perrot's Gasöfen 23. 25.
Petroleum-Probiröfen 23.
Phosphorsalz 37.
Pincetten 33.
Pinsel 33.
Pipetten 18.
Platin, in Gold 85. Ged. Platin 87.
-metalle 87.
-proben 87.
Plattner's Muffelofen 21. Goldchlorationsprobe 80. Nickelprobe 88.
Pochwerksafter, Silbertiegelprobe 67.
Polybasit 62.
Porzellanlufthermometer 139.
Potasche 37. Potasche und Mehl 35. 41. Bleiprobe 42.
Pribram, Bleiprobe 42. Lechprobe 128.
Prinsep'sches Princip der Temperaturbestimmung 139.
Probenblech 34.
-brett 34.
-löffel 33.
Probenehmen 2.
Probirarbeiten, mechanische 2, chemische 9.
-blei 37.
-esse 25.
-gefässe 28.
-laboratorien 20.
-öfen 20.
-nadel 33. 71.
-stein 33. 71.
Psilomelan 121.
Pyrargyrit 62.
Pyrolusit 121.
Pyrometer 132. 139.
Pyromorphit 39. Bleiprobe 44.

Q.

Quarzpulver 36.
Quecksilberproben 112.

R.

Raschette's Gebläseofen 26.
Raspelprobe 3.
Rauchgase, Untersuchung 134.
Rauschgelb 117.
Reagentien 35.
Realgar 117.
Reductionsanalysen 16.
-kraft-Probe für Reagentien 36.
Reducirtafel 2.
Reibschalen 6. 33.
Revdanskit 88.
Rhodansilberprobe 76. Bestimmung eines Goldgehaltes 76. 86. Nickelbestimmung 96.
Rhodium in Gold 86.
Riche's Bleiprobe 46.
Roheisen, Ansiedeprobe 64.
Rohstein, Ansiedeprobe 64.
-probe 48. 51. 89. 128.
Rösten 10.
Röstscherben 10. 29.
-spatel 11.
Rothbleierz 39. Bleiprobe 44. Erz 119.
Rothenbacher Hütte 50. Gaarmachen 50.
Rothgültigerz 62.
-holztinctur 38.
-kupfererz 46.
-spiessglanzerz 114.
-zinkerz 99.
Rührspatel 34.

S.

Saigern 12.
Salpeter 36. 37.
Salzbrenner 33.
Sättigungsanalysen 16.
Säuren 38.
Schaffner's Zinkprobe 102. 142.
Schaufeln 33.
Scherben 29.
Schlacken, Probenahme 3. Ansiedeprobe 64. Silbertiegelprobe 67. Goldtiegelprobe 78. Nickelprobe 92. Zinnprobe 107. Probe auf Lech 128. Schmelzbarkeit 139.
Schlämmen 7. 33.
Schliegprobenahme 3.
-wage 31.
Schlösing's Gasofen 25.
Schmelzen 11.
Schmelzpunkte von Metallen, Legirungen, Hüttenproducten u. Gebirgsarten 137.
Schober'sche Zinkprobe 104.
Schöpfprobe für Legirungen 5.
Schraubstock 53.
Schrifterz 77.
Schwackhöfer's Gasprüfer 135.
Schwärze 49.
Schwarzkupfer, Probenehmen 5. Gaarmachen 48. Ansieden 64. 70. Nickel-
-machen 47. [probe 89.
Schwarz'sche Kupferprobe 59.
Schweder's Nickelprobe 92.
Schwedische Kupferprobe 52.
Schwefelantimon 145.
-blumen 37.
-erden 127.
ged. 127.
-kies 37. 127.
-metalle, Lösen in Säuren 13. Zersetzung durch Bleioxyd 36. 63.
-natriumprobe für Kupfer 59, Nickel 96, Zink 102.
-proben 127. Unterharzer 142. Für Brennstoffe 132.
-saures Eisenoxydul-Ammoniak 127.
-wasserstoff, Darstellungsapparate 13. Probe darauf 116.
Sefström's Gebläseofen 26.
Seifengold 77.
Siebe 6. 33.
Silber, ged. 62. In Platin 88. Reines 38. (Inhaltsverz. XI.)
-amalgamprobe 70.
-erze 62.
-glanz 62.
-krätzen, Tiegelprobe 67.
-kupferglanz 62.
-legirungsprobe 69.
-münzen 71.
-proben 62. Unterharzer 141.
-tiegelprobe 62. 66.
Sire's Silberfällapparat 174.
Skarnitzel 33.
Smalteproben 97.
Soda 37.
Spanien, Silbertiegelprobe 67.
Spanprobe 4. 5.
Spec. Gew., von Zinnsteinbegleitern 106. Bei hydrostat. Silberproben 77.
Specksteintiegel 30.
Speiskobalt 90.
Spleissen 48. 49.
Spleisshaken 29. 49.
-scherben 29.
Spratzen des Silbers 68.
Spritzflasche 14.
Sprödglaserz 62.
Stärkekleister 38.
Staubgoldprobe 80. 86.
Stockscheere 33.
Storer's Bleiprobe 46.
Strichprobe 71. 81.
Sturzprobe 3.
Sublimiren 12.
Sublimiröfen 27.
Sulfürprobe, für Kupfer 57, Nickel 96 Zink 100.

T.

Tamm's Wismuthprobe 110.
Tarnowitz, Bleiprobe 41.
Tellur, beim Abtreiben von Werkblei 69.
-silber 62.
-wismuth 110.
Thermoelektrische Säule 55.
Thon, feuerfester 29.
Tiegel 29.
-zangen 34.
-probe 5. Für Silbererze 66. Für Golderze 78.
Titerstellung 16.
Titrirproben 1. 16.
Trockenpfanne 6. 33.
-scheibe 6. 33.
Tupfprobe, für Legirungen 5, bei Maassanalysen 16.
Tuten 29.
-spur 30.

U.

Ullgreen's Wismuthprobe 111.
Ungarn, Bleiprobe 43. Ausgleichdifferenz bei Gaarkupferproben 49. Spleissprobe 49. Ansiedeprobe 66. Goldtiegelprobe 79. Quecksilberprobe für Fahlerze 112. Lechprobe 128.
Unterharz (Rammelsberger Hütten), Bleiprobe 43 Ansiedeprobe 66. Zusammenstellung der Probirmethoden 141.
Urangelb 118.
-oxydammoniak 118.
-pecherz 118.
-proben 118.

V.

Varvicit 121.
Verbrennungsofen, organ. 113.
Verkohlung von Brennmaterialien 130.
Verschlackungsprobe 63.
-scherben 29.
Vieille Montagner Zinkprobe 103.
Volhard'sche Kupferprobe 59. Rhodansilberprobe 76. Zinkprobe 104.
Volumetrische Proben 1. 16.
Vorwage 31.

W.

Wad 121.
Wage 8. 31.
Wägen 8.
Wägeprobenahme 2.
Wärmeeffecte 132. Absol. 132. Specif. 133. Pyrometr. 132.
Wasserbad 6. 33.
-stoff-Glühapparate 57.
Weinstein 35.
Weissbleierz 39. Bleiprobe 44.
-nickelkies 88.
-tellur 77.
Welch's Gebläseofen 26.
Welter'sches Gesetz 132.
Werkblei 63. Probenehmen 5. Abtreiben 67.
Werkzeuge 32.
Weyl'sche Kupferprobe 59
Wiessnegg's Gaswindofen 25.
Wildenstein's Schwefelprobe 129.
Willemit 99.
Windofen 24.
Wismuth, ged. 110. Goldprobe 80.
-blei, Trennung 111.
-glanz 110.
-probe 110.

Z.

Zehntel-Normallösungen 17.
Zink, als Fällungsmittel 38. Für Kupfer 54. Probe für silberhaltiges 65.
-blende 99.
-blüthe 99.
-erze, Silberprobe 65.
-oxydprobe 100.
-proben 99. Unterharzer 141.
-spath 99.
-sulfürprobe 100.
Zinn, Probe für silberhaltiges 65.
-erze, Silberprobe 65. Waschprobe 105.
-proben 105.
-schlackenproben 107.
-stein 105.
-zwitter 106.
Zinnober 112. Probe darauf 113.
Zugmesser 134.
-ofen 24.
Zwickprobe, für Legirungen 5.

Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

Nachtrag vom Septbr. 1879 bis Ostern 1892.

I. Blei.

1. Trockne Proben.

a) Proben im eisernen Tiegel (S. 39). Auf rheinisch-westfälischen Hütten: Mengen von 20 g Bleiglanz im Tiegel von 12 cm Höhe mit $^2/_3$ eines Flussmittels aus 20 Proc. Soda, 20 Proc. Weinstein und 60 Proc. Borax; $^1/_3$ des Flussmittels dient als Decke. Schmelzen im achteckigen Windofen und Abtreiben des erfolgenden Bleikönigs. — Zu Tarnowitz: Schmelzen von 50 g Bleiglanz mit 20 g eines Gemenges aus 8 Thln. Potasche mit 1 Thl. Mehl und 10 g Borax, Auswägen des Königs auf Centigramm, Differenz nicht über 1.5 Proc.; Abtreiben des Bleikönigs und Wägen des Silberkornes bis auf $^1/_{10}$ mg, wobei höchste Differenz 1 mg. — Auf Oberharzer Hütten: Erhitzen des eisernen Tiegels im Muffelofen. — Borchers[1]) wendet auch den elektrischen Strom zum Schmelzen an.

b) Probe mit Alkalicarbonaten und Mehl im Thontiegel für Fluthafter, Bleischlacken[2]) u. s. w. (S. 43). Mengen von 5—10 g Probirgut mit 1—2 g aus Chlorsilber abgeschiedenem pulverförmigen Silber, der dreifachen Menge eines Gemisches aus 1 Thl. Soda, 1 Thl. Potasche mit 20—30 Proc. Mehl nebst Borax in solcher Menge, wie die vorhandenen Erden zum Verschlacken nöthig machen, und einer Kochsalzdecke, allmähliches Erhitzen im Muffelofen, Schmelzen nach dem Abflammen noch 45—60 Minuten, Ermittelung des Bleigehaltes durch das Mehrgewicht des Silbers. — Auf amerikanischen Hütten[3]) mengt man 10 g Schlackenpulver mit 500 mg Feinsilberschnitzeln und 1 Theelöffel voll Flussmittel (16 Potasche, 16 Natriumbicarbonat, 6 Weinstein und 4 Boraxglas) und giebt eine Decke von $1^1/_2$ g Boraxglas im 5 g-Batterseatiegel. In Leadville: 5 g Erz oder Schlacke mit 15 g Fluss (1 Borax, 4 Natriumbicarbonat, 1 Weinstein, $^1/_2$ Mehl) und einem Eisennagel im Muffel- oder Tiegelofen geschmolzen und ausgegossen.

c) Cyankaliumprobe[4]) (S. 41). Bei von Kupfer, Antimon, Arsen u. s. w. freien, reichen Bleiglanzen giebt die Probe ebenso

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1892, S. 134. 2) B. u. h. Ztg. 1889, S. 237 (Stahl). 3) B. u. h. Ztg. 1889, S. 336; 1888, S. 313. 4) Chem. News 1891, S. 30, 63, 73.

genaue Resultate, wie die besten anderen Proben, für bleiarme aber genauere bei nicht zu hoher Temperatur, anfangs Dunkelrothglüth, zuletzt etwas höherer Temperatur, einer reichlichen Menge von Cyankalium und nicht über 20 Min. Schmelzdauer. Bei unreinen Erzen bietet die Probe der gewöhnlichen Methode auf nassem Wege gegenüber keine Vortheile, indem fremde Metalle ins Blei gehen.

2. Nasse Proben. Nach Rössler[1]): Erhitzen von 1 g antimon-, arsen- und kupferfreiem Bleiglanz (in solcher Menge, dass das darin enthaltene Blei nicht viel über 0.5 g beträgt) in einer etwa 30 mm weiten und 200 mm langen Proberöhre bei aufgesetztem Trichter mit der 30fachen Menge Salzsäure von 1.10 spec. Gew. im Wasserbade auf etwa 70 °C., Zusatz von 1 g bleifreien Zinkgranalien nach stattgehabter Zersetzung des Erzes behufs Abscheidung von möglicherweise Erden einschliessendem Bleischwamm, Prüfung auf die vollständige Ausfällung des Bleies durch Zusatz eines Stückchens Magnesiumband von etwa 4 qmm Grösse, welches beim Umschwenken zum Zeichen der vollständigen Bleiausfällung vollständig verschwinden muss, wenn dagegen ein schwarzes Bällchen von Bleischwamm sich oberflächlich ausscheidet, noch Zusatz von Magnesium, welches erst Zink und dieses dann Blei ausfällt; jedenfalls aber Erhitzen bis zum Aufhören einer Gasentwicklung durch noch nicht völlig gelöstes Zink unter öfterem Durchstechen des Bleischwammes mittelst eines durch den Trichter eingebrachten Glasstäbchens; Zusammendrücken des Bleischwammes mittelst letzteren, Abgiessen der Flüssigkeit, Zusatz von etwas Wasser, Abstumpfen der Flüssigkeit bis zur schwachsauren Reaction mit Natrium- oder frisch gefälltem Calciumcarbonat, Zusatz von genau abgewogenen 2 g Wood'schen Metalles (20 Bi, 10 Pb, 5 Cd, 5 Sn), Andrücken des Bleischwammes mittelst Glasstäbchen an dasselbe, Erhitzen des Glasröhrchens über einer kleinen Spiritusflamme, Umschwenken zum Zusammenfliessen der Metalle unter Ausscheidung der im Bleischwamm enthaltenen Erden, Eintauchen der Proberöhre in kaltes Wasser, Ausspülen derselben, Trocknen und Wägen der herausgenommenen Legirung und zur Bestimmung des Bleigehaltes Abziehen des Gewichtes des zugesetzten Woodmetalles. — Bei einem Kupfergehalt des Erzes: Ausscheiden des Bleies zuvor als Sulfat, dann Umwandlung desselben in Bleischwamm mittelst Salzsäure und Zinks; bei einem Antimongehalt Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes auf etwa 250 °C. zur Verflüchtigung von Antimonchlorid, Auflösen des rückständigen Chlorbleies in heisser Salzsäure und Zersetzung durch Zink.

II. Kupfer.

A. Trockne Proben.

1. Deutsche Probe (S. 47). Die Ausgleichungsbestimmungen[2]) betragen in Schemnitz und Klausenburg bei einem Kupfergehalte der Erze von 1—70 Proc. und mehr bezw. 0.5—6.0 Proc.

1) Fresen. Ztschr. f. analyt. Chem. S. 24, 1. B. u. h. Ztg. 1885, S. 172, 179. 2) Balling's Fortschr. im Probirwesen S. 91. Wagner's Jahresber. 1885, S. 161 (Zalathna). Kerl-Brannt-Garrison, the Assayer's Manual. 2. Edit. S. 88. London 1889.

2. Englische Probe (S. 51). Gediegen Kupfer, schwefelfreie Erze und Raffinirschlacken werden auf Hütten am Obernsee [1]) mit Natriumbicarbonat, Borax, Sand, Eisenoxyd, gereinigtem Weinstein und Schlacken, je nach der Beschaffenheit der Erze, im hessischen Tiegel auf Kupfer verschmolzen bei Differenzen von 1—2 Hundertsteln.

B. Nasse Proben. [2])

1. Gewichtsanalytische Proben.

a) Schwedische Probe (S. 54). Auf amerikanischen Hütten [3]): Fällen des Kupfers durch Zink, Glühen des Fällkupfers bei keiner zu hohen Temperatur [4]) oder Lösen desselben in Salpetersäure und Titriren mit Cyankalium in ammoniakalischer Lösung.

b) Elektrolytische Probe [5]) (S. 54). Fällung des Kupfers am zweckmässigsten aus mit Salpetersäure versetzter Nitratlösung; bei Vorhandensein von Kupferchlorid [6]), statt Abdampfens mit Schwefelsäure zur Trockne, Zusatz von 2—3 g Kalium- oder Ammoniumnitrat, dann 10 ccm Ammoniak auf ungefähr 100 ccm Kupferlösung mit 0.1—0.3 g Kupfer, wo sich dann das Metall aus der ammoniakalischen Flüssigkeit dicht und glänzend niederschlägt. — Verfahren für Kupferschiefer im Mansfeldschen [7]): Glühen von 2 g gepulvertem Schiefer im Porzellantiegel unter der Muffel, Lösen in einem Becherglase von etwa 100 ccm Inhalt in 10 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Salpeter- und Schwefelsäure unter Zufügung von wenigen Tropfen Salzsäure, Eindampfen auf dem Sandbade zur Trockne, Erwärmen nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure (1 : 6), Füllung des Glases mit dieser Säure bis zu $^2/_3$ seiner Höhe, kurze Zeit Stehenlassen zum Klären, Elektrolysiren ohne vorher zu filtriren mittelst einer Meidinger'schen Batterie während 8—10 Stunden und Wägen des mit dem Kupferniederschlag überzogenen kleinen cylindrischen Platinmantels nach dem Abspülen und Trocknen.

Nach Torrey und Eaton [8]) gaben grössere Mengen Silber (1—3 Proc.) zu hohe Resultate, wenn dasselbe zuvor nicht durch einige Tropfen Salzsäure gefällt und das Chlorsilber abfiltrirt ist. Wismuth wird auch bei geringen Mengen, etwa $^1/_2$ Proc., theilweise oder ganz mit dem Kupfer niedergeschlagen. Man löst zur Bestimmung des ersteren nach Wägung der Platinelektrode beide Metalle von derselben in Salpetersäure, bringt durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natrium einen geringen Niederschlag hervor, welcher neben Kupfer alles Wismuth enthält, löst denselben in Salzsäure und schlägt aus der Lösung durch viel Wasser das Wismuth als basisches Chlorid nieder. [9]) Blei, von einer Auflösung des Sulfates im Waschwasser herrührend, wird theilweise mit dem Kupfer gefällt, aber nur bei viel Blei merklich. Arsen fällt theilweise mit dem Kupfer und nicht nach demselben; nach der vollständigen Fällung des Kupfers kann dasselbe gelöst und mit Cyankalium titrirt werden. Nickel und Zink stören bis zu Mengen von 30 Proc. nicht. — Zur Hervorbringung des elektrischen Stromes eignet sich sehr die Gülcher'sche Thermosäule [10]) und werden auch Accumulatoren [11]) benutzt.

1) B. u. h. Ztg. 1885, S. 366. 2) Vergleichung der verschiedenen Methoden zur Kupferbestimmung in Transact. of the Americ. Inst. of Mining Engin. 11, 120 (Eustis). 3) Engin. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, No. 16. Peters, Modern Americ. Methods of Copper Smelting. New York 1891. p. 37. 4) B. u. h. Ztg. 1885, S. 12, 44 (Debray); 1890, S. 137 (Bailey). 5) Peters, a. a. O. S. 38. B. u. h. Ztg. 1882, S. 86 (Luckow und Classen); 1886, S. 414 (Stahl); 1887, S. 143 (Rammelsberg); 1888, S. 136 (Torrey und Eaton). 6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 3050 (Rüdorf). 7) Mansfelder Kupferschiefer-Bergbau u. Hüttenbetrieb u. s. w. Gewidmet den Theilnehmern des IV. deutsch. Bergmannstages zu Halle 1889, S. 77. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 11, 1. 8) B. u. h. Ztg. 1888, S. 136. Peters, Modern Americ. Methods of Copper Smelting 1891, p. 38. 9) B. u. h. Ztg. 1887, S. 490. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 27, 63 (Jungfer). 10) B. u. h. Ztg. 1892, S. 27. 11) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 2892. B. u. h. Ztg. 1889, S. 206.

c) Sulfürprobe[1]) (S. 57). Eine constante Verbindung von Cu_2S erfolgt beim Glühen von höchstens 0.25 g Schwefelkupfer mit Schwefel etwa $^1/_2$ Stunde lang im Wasserstoffstrome bei mässiger Temperatur. Bei zu hoher Temperatur scheidet sich Kupfer moosförmig aus. Cu_2S schmilzt bei etwa 1100° C.

Holthof[2]) glüht das Schwefelkupfer in feuchtem Zustande, wobei eine niedrigere Temperatur als bei trockner Substanz genügt und nicht so leicht Schwefelsäure zurückgehalten wird. — Reinhardt[3]) verwandelt ebenfalls das Schwefelkupfer durch Glühen bei Luftzutritt in Kupferoxyd.

d) Rhodanürprobe[4]) (S. 58). Versetzen der Lösung, statt Abdampfens mit Schwefelsäure, mit verdünnter Natronlauge bis zur Entstehung eines schwachen Eisenniederschlages, der sich demnächst in schwefliger Säure löst, Zusatz von Rhodankaliumlösung, Absetzenlassen des Rhodankupfers während $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde, Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Entnehmen des Filterinhaltes, Umwandlung desselben unter Hinzufügen der Filterasche in Cu_2S durch starkes Glühen in einem bedeckten Röstscherben oder Porzellantiegel unter der Muffel.

2. Maassanalytische Proben.

a) Cyankaliumprobe[5]) (S. 59). Zur Erzielung genauer Resultate bedarf es der Anwendung gemessener und constanter Mengen von Säure und Ammoniak, der Abkühlung der ammoniakalischen Kupferlösung bis zur Temperatur der umgebenden Luft vor dem Titriren, inniger Mischung der aus der Bürette tropfenden Cyankaliumlösung mit der Kupferlösung, hinreichender Zeit zur Vollendung der entfärbenden Reaction, immer derselben röthlichen Färbung der Flüssigkeit zur Normirung des Reactionsendes und Abwesenheit anderer störender Metalle.

Nach Torrey und Eaton sind $4^1/_2$ Proc. Zink (nach Ellis unter 5 Proc.) noch ohne Einfluss, mit steigendem Zinkgehalt entstehen wachsende Fehler. Arsen und Antimon in geringen Mengen, z. B. 1 Proc. und weniger, veranlassen Differenzen von $^1/_2$—$1^1/_2$ Proc. Kupfer; bei grösseren Mengen wird die Probe unbrauchbar. Nach Brugman wird Arsen mit dem Eisen durch Ammoniak gefällt und Antimon bleibt in salpetersaurer Lösung ungelöst zurück. Blei wird durch Ammoniak niedergeschlagen. Silber in grösserer Menge beeinträchtigt das Resultat. Kobalt und Nickel sind selten in wirksamer Menge vorhanden. Eisen, als Oxydhydrat durch Ammoniak abgeschieden, hält um so mehr Kupfer zurück, je grösser die Menge des Niederschlages, welcher nochmals zu lösen ist. Bei Anwesenheit von Zink und Silber können, wie bemerkt, zu hohe Resultate erfolgen und müssen dieselben vorher abgeschieden werden. Fessenden hat den Einfluss verschiedener Mengen Ammoniak u. s. w. auf das Proberesultat ermittelt.

b) Weil's Zinnchlorürprobe.[6]) Titriren einer mit Salzsäure angesäuerten grünen Kupferchloridlösung mit Zinnchlorür in Kochhitze (Apparat von de Koninck[7])) bis zum Verschwinden der grünen Farbe. Zur schärferen Erkennung des Reactionsendes nach Etard: Versetzen der Kupferlösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, wobei erstere rothviolett wird, und Titriren mit in letzterer Säure aufgelöstem Zinnchlorür.

1) Chem. Ztg. 1885, No. 81. B. u. h. Ztg. 1885, S. 457 (Hampe). 2) Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 680. 3) Stahl u. Eisen 1889, S. 404. 4) Jahrb. d. k. k. Bergakademien zu Leoben u. s. w. 1887, S. 24. Johnson's Probe in B. u. h. Ztg. 1889, S. 440. 5) B. u. h. Ztg. 1885, S. 366; 1888, S. 136 u. Peters, a. a. O. S. 33 (Torrey u. Eaton). B. u. h. Ztg. 1890, S. 60 (Brugman); 1890, S. 460 (Ellis); 1891, S. 27 (Fessenden). Brown, Manual of Assaying. Chicago 1889. p. 343. 6) Revue univers. d. mines, Juli et Aug. 1882, p. 191. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 9, 297; 17, 438. Balling's Probirkunde S. 270 (Weil). Engin. and Min. Journ. 1890, Vol. 49, No. 22 u. B. u. h. Ztg. 1891, S. 28 (Etard u. Lebeau). 7) B. u. h. Ztg. 1888, S. 470.

[redacted]louze'sche Schwefelnatriumprobe.[1]) Erhitzen der ammoniakalischen Kupferlösung auf 60—80°, Titriren mit Schwefelnatriumlösung, von welcher 50—60 ccm 1 g Kupfer fällen, unter Entstehung einer sich leicht absetzenden constanten Verbindung von 5 Cu S + Cu O und Erkennung des Reactionsendes mittelst einer Tupfprobe auf Blei- oder Thalliumpapier.

Zur besseren Erkennung des Reactionsendes versetzt Cassamajor[2]) die Probelösung mit einem überschüssigen Gemisch einer Lösung von 173 g Seignettesalz in Wasser und 480 ccm Natronlauge, auf 1 l verdünnt, und titrirt die in einer Porzellanschale siedende tiefblaue Lösung mit Schwefelnatrium. — Ein Mangangehalt muss vor der Fällung entweder nach Jensch[3]) in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd oder nach Stahl[4]) in kochender salpetersaurer Lösung durch Kaliumchlorat abgeschieden werden.

3. Colorimetrische Proben (S. 61).

Verfahren für Kupferschiefer im Mansfeldschen. Glühen von 2 g gepulvertem Schiefer in einem Porzellanschälchen unter sorgfältigem Umrühren zur Verbrennung des Bitumens, Versetzen der abgekühlten Masse in einem Becherglaschen mit 15 ccm eines Gemisches aus 3 Thln. Schwefelsäure von 30° B. und 1 Thl. Salpetersäure, Eindampfen auf dem Sandbade bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen zum dicken Brei, Aufnehmen mit Wasser und Ueberführen in ein mit Marke versehenes Cylinderglas mit Fuss, welches bis zur Marke das $1^1/_2$fache Volum des Normalglases fasst, Zusatz von 30 ccm von organischen Substanzen freiem concentrirten Ammoniak, Auffüllen mit Wasser bis zur Marke, Umrühren, Absetzenlassen des Niederschlages, Abfiltriren eines Normalglases voll von der Lösung und Vergleichen des blauen Farbentons mit Musterflüssigkeiten von bekanntem Kupfergehalt in genau gleichen Gläsern. Die Musterflüssigkeiten werden aus Schiefern von genau bekanntem Kupfergehalt nach obigem Verfahren hergestellt.

Perillon[5]) bestimmt nach diesem Verfahren Kupfer in Eisen und vergleicht die Farben in einem Eggertzrohr[6]) für Kohlenstoffbestimmung. Blei löst sich in geringen Mengen (Zehntelprocenten) in Ammoniak und kann bei Zutritt von Kohlensäure der Luft die Flüssigkeit trüben.

III. Silber.

1. Trockne Proben.

Verbleiungs- und Abtreibeprobe (S. 63).

1) Beschickungen für die Ansiedeprobe nach Brown[7]): $2^1/_2$ g Kupferkies oder Kupferglanz, 75 g Kornblei, 200 mg Borax; $2^1/_2$ g Kupferstein, 90 g Kornblei, $1^1/_4$ g Quarz; $2^1/_2$ g Fahlerz, 60 g Kornblei, 300 mg Borax; $7^1/_2$ g Schwefelkies, 75 g Kornblei, 200 mg Borax; 5 g Eisenoxyd, 45 g Kornblei, 350 mg Borax; 15 g Bleiglanz, 45 g Kornblei, 100 mg Borax; 5 g Carbonaterze, 60 g Kornblei, $^1/_2$ g Borax; 5 g chlorhaltiges Erz, 33 g Kornblei, 300 mg Borax; 5 g Blende, 90 g Kornblei, 400 mg Borax; 5 g arsenikalische und antimonhaltige Erze, 120 g

1) Journ. f. prakt. Chemie 37, 449; 38, 407; 88, 486. Dingl. polyt. Journ. 102, 40. 2) Chem. News 1882, 45, 167. 3) Chem.-Ztg. 1885, S. 465, 726. 4) B. u. h. Ztg. 1889, S. 341. 5) B. u. h. Ztg. 1886, S. 31. 6) B. u. h. Ztg. 1882, S. 218; 1891, S. 308, 455. 7) Brown, Manual of Assaying. Chicago 1889. p. 185.

Kornblei, $1^1/_2$ g Borax; $2^1/_2$ g tellurhaltige Erze, 60 g Kornblei, $2^1/_2$ g Glätte, 250 mg Borax; $2^1/_2$ g natürliches Gold oder Silber, 45 g Kornblei, 250 mg Borax.

2) Für Tiegelproben von Erzen, Krätzen u. s. w. kommen folgende Beschickungen in Anwendung: Nach Stone: das Dreifache eines Gemenges von 9 Soda, 3 Boraxglas und 1 Weinstein zum Erz und, wenn dieses Schwefel enthält, noch 2 oder 3 eiserne Nägel. — Auf amerikanischen Hütten[1]): $1^1/_2$ Probirtonne (à 29.166 g) Bleischlacke, $1^1/_2$ Theelöffel voll Fluss (16 Potasche, 16 Natriumbicarbonat, 6 Weinstein, 4 Boraxglas) und 12 g Kornblei bei einer Decke von $1^1/_2$ g Boraxglas. — In Leadville[2]): 1 Schlacke, 2 Glätte, 2 Natriumbicarbonat, $^1/_2$ Borax und 0.2 Weinstein mit oder ohne einen eisernen Nagel bei einer Borax- oder Salzdecke. — Für alle Silber- und Golderze[3]) nach Mitchell: 30 g Erz, 30 g Soda, 50 g Glätte, 30 g Boraxglas, Salpeter oder Kohle und Kochsalzdecke; nach Aaron: 30 g Erz, 90 g Soda, 30 g Glätte, 15 g Borax, 3 g Schwefel, 3 g Mehl, 3 Eisennägel; für Erze, welche wenig oder keine Schwefelmetalle und nur Erden enthalten: 30 g Erz, 45 g Natriumbicarbonat, 15 g Potasche, 45 g Glätte, 30 g Quarz, 15 g Borax, 0.6 g Kohlenpulver, Salzdecke.

Schmelzen nach englischem Verfahren von 5 g Kupferstein mit 30 g silberfreier Glätte, 16—17 g Soda, 8 g Borax und 0.3 g Weinstein bei einer Decke von 15 g Soda, Borax und Weinstein und darauf 15 g reinem Borax im Eisentiegel bei mässigem Tiegelofenzuge, vorsichtiges Schliessen des Ofens und des Zuges, Abgiessen nach etwa 5 Minuten zunächst der Schlacke, dann Ausgiessen der Legirung in einen Einguss. Oder Schmelzen im Thontiegel bei etwas geringerem Ausbringen von 10 g Stein, 40 g Soda, 10 g Borax, 10 g schwarzem Fluss, 30 g Glätte, 10—20 g Eisen und Kochsalzdecke.

Bei vergleichenden Versuchen mit der Ansiede- und Tiegelprobe[4]) fanden Görz und Rössler, dass erstere bei Krätzen höhere Gehalte giebt als letztere und deshalb vorzuziehen ist, wenn nicht ein Kohlegehalt des Materials oder sehr niedrige Gehalte letztere Probe nothwendig machen. Der beim Abtreiben entstehende Hauptsilberverlust wird durch Kapellenzug und Verflüchtigung veranlasst und nimmt mit der Menge des angewandten Bleies und der Höhe der Temperatur zu. Zur Bestimmung des Kapellenzuges giebt Daggett ein Verfahren an, Torrey und Eaton machen Mittheilungen über die Silberverluste beim Abtreiben und Taylor hat einen Hitzeregulator für Muffelöfen construirt. Auf Andreasberger Hütte ist die Erfahrung gemacht, dass der Verlust durch Kapellenzug sich vermindert, wenn man vor dem Aufsetzen des Probekönigs auf die Kapelle erst etwa 10 g reines Blei darin abtreibt.

2. Nasse Proben (S. 73).

Eine Vergleichung[5]) der Gay-Lussac'schen Probe (S. 73) und der Volhard'schen Rhodanprobe (S. 76) hat ergeben, dass beide mit gleicher Genauigkeit auszuführen sind und sich die Silbergehalte bis auf $^1/_{1000}$ genau bestimmen lassen. Letztere Probe lässt eine gleichzeitige Bestimmung eines Goldgehaltes zu, aber es ist für ein ungeübtes Auge leichter, eine Trübung bei der Gay-Lussac-Probe zu erkennen, als einen bestimmten Farbenton bei der Rhodanprobe.

---

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 336. 2) B. u. h. Ztg. 1888, S. 313. 3) Brown, a. a. O. S. 277. 4) B. u. h. Ztg. 1886, S. 441 (Görz); 1888, S. 480 (Rössler); 1888, S. 358 (Daggett); 1887 (Torrey und Eaton). Oesterr. Ztschr. 1887, S. 258 (Taylor). 5) Liebig's Ann. 190, 20 (Riederer). B. u. h. Ztg. 1883, S. 228 (Torrey); 1882, S. 139 (Whittel).

Whittel hat ein Verfahren zur Beschränkung des Zeitverlustes durch Abwartenmüssen der völligen Klärung der Flüssigkeit bei der Gay-Lussac'schen Probe angegeben.

IV. Gold.

1. Trockne Proben (S. 78).

Goldhaltiger Zinnstein[1]): Ansieden von 10 g Erz in vier Portionen von je 2.5 g mit dem 30fachen Gewicht Kornblei und 25 Proc. Borax, Concentriren und Abtreiben des Werkbleies. Oder: Rösten von 100 g Erz, Glühen mit 20 g Holzkohlenpulver, Schmelzen mit 75 g Cyankalium im Batterseatiegel, Digeriren des Königs mit reiner Salzsäure bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Abtreiben des goldhaltigen Rückstandes mit Blei. Oder: Glühen von 100 g Erz im Wasserstoffstrom, Behandeln der Masse mit Salzsäure zur Lösung des reducirten Zinnes und Bestimmung des Goldes in dem Rückstande auf analytischem Wege. — In Siebenbürgen[2]): Mehrfaches Ansieden von je 5 g Erzpulver mit 40—50 g Kornblei, Concentriren der Werkbleikönige in grossen Kapellen (75 g fassend) und schliessliches Abtreiben, oder zur Erhaltung von Aufschluss über den wirklichen Werth eines Erzes ein Verwaschen im Scheidetroge.

Goldsulfide[3]): Erwärmen von 30—90 g mit 200 ccm Salpetersäure, Verdünnen nach der Zersetzung mit 400 ccm heissem Wasser, 1 Stunde Stehenlassen, Filtriren, Trocknen, Verbrennen des Filters und Probiren des Rückstandes auf trocknem Wege. — Arsenkies[4]): Zusatz des für die Quartation erforderlichen Silbers als Schwefelsilber gleich zum rohen Erz, Rösten desselben und Beschicken von 90 g Röstgut mit 200 g Glätte, 90 g Soda, 90 g Borax und 2 g Kohlenstaub. — Für Golderze eignen sich auch die für Silbererze S. 5 angegebenen Beschickungen.

Nach van Riemsdijk[5]) lässt ein Platingehalt über einige Hundertstel beim Abtreiben bleihaltiges Gold erfolgen, desgleichen Palladium über 0.02—0.025 Thle. Rhodiumhaltiges Gold lässt sich nicht kupelliren, und Iridium, Osmium und Rothenium legiren sich nicht mit Gold. Auch hat Derselbe Mittheilungen über das Blicken des Goldes gemacht. — Ein Verfahren zur Trennung des Goldes von Platin, Osmirid u. s. w. ist von Perry[6]) angegeben. — In Münzmetallen[7]) befindet sich zuweilen Iridium.

2. Nasse Proben.

a) Quartationsprobe mit Silber (S. 80). Goldprobirverfahren in der Berliner Münze[8]): Abwägen von zwei Mal 500 Tausendtheilen der Probirgewichtseinheit (1000 Thle. = 0.5 g), Abtreiben jeder der Proben mit 1125 Tausendth. goldfreiem reinen Silber und 8000 Tausendth. Blei, Ausplatten des erfolgenden Königs, Röllchenbildung, Kochen der Röllchen mit chlorfreier Salpetersäure von 1.20 spec. Gew., bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, dann zwei Mal 10 Minuten lang mit Säure von 1.30 spec. Gew., Glühen der ausgewaschenen Röllchen und Auswägen bis auf 0.2 Tausendth. der Gewichtseinheit.

Nach Carpentier[9]) gestattet die Probe eine Genauigkeit von 0.03 Proc., indem sowohl beim Abtreiben (zu viel Blei und zu hohe Temperatur), als auch bei der Scheidung mit Salpetersäure Verluste eintreten, auch beim Ausglühen der Röllchen

1) B. u. h. Ztg. 1886, S. 173 (Pufahl). 2) B. u. h. Ztg. 1889, S. 127. 3) B. u. h. Ztg. 1888, S. 359 (Daggett). 4) Ann. d. mines 1888, p. 534 (Béchevel). 5) B. u. h. Ztg. 1880, S. 247, 275; 1883, S. 165; 1886, S. 213; 1881, S. 36 (Bock). 6) B. u. h. Ztg. 1879, S. 372. 7) B. u. h. Ztg. 1887, S. 255. 8) B. u. h. Ztg. 1880, S. 191. 9) B. u. h. Ztg. 1890, S. 122.

in Temperaturen über 1200° Verluste von 0.03—0.1 Proc. Es kann ein grösserer Silberrückhalt beim Golde bleiben, z. B. bei Anwendung von zu wenig Silber, zu verdünnter Säure u. s. w. Auch Torrey[1]) hat auf die Quellen der Silberverluste hingewiesen und Mittel zu deren Beseitigung angegeben. — Sehr reines Probegold erhält man nach dem in der Münze zu Philadelphia[2]) üblichen Verfahren.

b) Quartationsprobe mit Cadmium.[3]) Hineinthun von 500 Tausendth. der Legirung (doppelt abgewogen) mit der $2^1/_2$fachen Menge Cadmiumblechschnitzeln in vorher über der Gas- oder Spiritusflamme in einem Porzellantiegel geschmolzenes Cyankalium, Erhalten der Schmelzhitze während einiger Minuten, Abkühlenlassen des Tiegels, Fassen desselben mit einer Pincette zum Einstellen in heisses Wasser behufs Weglösung des Cyankaliums, Abspülen des Königs, Erhitzen der beiden Könige zusammen in einem langhalsigen Goldkölbchen während 1 Stunde mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., Abgiessen der Lösung, nochmaliges Kochen während 10 Minuten mit starker Salpetersäure von 1.30 spec. Gew., Auskochen 5 Min. lang mit Wasser zum Weglösen des Cadmiumsalzes, Abgiessen des Wassers, Umstülpen des mit Wasser gefüllten Kölbchens in einen kleinen Thontiegel, Entfernung des Wassers aus demselben durch Abgiessen und des Restes mit Filtrirpapier, Trocknen und Glühen des Goldes.

Die Probe ist anwendbar bei Goldsilber- und Goldsilberkupfer-Legirungen, und erspart man dabei das bei der Quartationsprobe mit Silber erforderliche Abtreiben zur Entfernung des Kupfers, indem sich dasselbe mit dem Silber und Cadmium in Salpetersäure löst. Bei einem ungefähr bekannten Goldgehalte genügt die $2^1/_2$fache Menge fremder Metalle (Silber, Kupfer, Cadmium) zur Erhaltung eines zusammenhängenden Goldkornes, und braucht man dann nur jene Menge Cadmium zuzusetzen, welche zu dem $2^1/_2$fachen Gewichte der in Lösung gehenden Metalle fehlt. Die Cadmiumlegirung ist spröde und lässt sich deshalb nicht auswalzen, daher das erforderliche längere Kochen des Kornes mit der Säure. Wesentlich ist das Auskochen des mit der Säure behandelten Königs mit Wasser zur Entfernung des Cadmiumsalzes. — Whitehead[4]) wendet ein Verfahren mit Cadmium zur Bestimmung kleiner Mengen Silber in Gold an, welches Kupfer oder Platin in beträchtlicher Menge enthält.

c) Elektrolytische Probe.[5]) Versetzen einer Lösung von Goldchlorid mit 0.1446 g Gold mit 10—20 ccm Schwefelnatriumlösung und 100 ccm Wasser, Niederschlagen des Goldes durch einen Strom von 2.6 ccm Knallgas pro Minute auf Platin, von welchem sich das Gold durch eine verdünnte Lösung von Cyankalium weglösen lässt.

VI. u. VII. Nickel und Kobalt.

Galvanische Probe[6]) (S. 92). Versetzen der von Salzsäure freien, mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit 15 ccm starker Ammoniakflüssigkeit und des besseren Leitungsvermögens wegen mit 5 g Ammoniumsulfat, Einstellen des Gefässes bei grösseren Metallmengen in kaltes Wasser und Elektrolysiren mit einem Strome von 300 ccm Knallgas in der Stunde. — Nach Classen: Neutralisiren von 50 ccm

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 200. 2) Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1890, S. 497. B. u. h. Ztg. 1891, S. 277. 3) Oesterr. Ztschr. 1879, No. 50; 1881, No. 3 (Balling); 1880, No. 14 (v. Jüptner). Dingl. polyt. Journ. 236, 323 (Kraus). B. u. h. Ztg. 1880, S. 152, 158. 4) B. u. h. Ztg. 1892, S. 40. 5) Journ. of Frankl. Inst., Aprilheft 1891 (Smith). 6) B. u. h. Ztg. 1880, S. 203 (Ohl); 1882, S. 86 (Classen); 1887, S. 143 (Rammelsberg). Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1880, S. 314 (Fresenius u. Bergemann); 1882, S. 116 (Riche). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1622 (Classen). Chem.-Ztg. 1882, No. 92; 1885, No. 84 (Moore).

einer schwefelsauren Lösung mit etwa 0.1 g Nickel und Kobalt mit Kalilauge, Zusatz von oxalsaurem Ammonium im grossen Ueberschuss, dann noch von 3—4 g festem Salz und Niederschlagen der Metalle durch den elektrischen Strom aus zwei Bunsenelementen, und zwar obiger Metallmenge innerhalb 1 Stunde.

VIII. Zink.

1. Gewichtsanalytische Proben.

a) Sulfürprobe[1]) (S. 100). Nach Bragard giebt die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus ameisensaurer Lösung behufs Trennung von Nickel, Mangan und Eisen hinreichend genaue Resultate bei Anwendung einer passend sauren Lösung von 5 ccm Ameisensäure von 1.1116 spec. Gew. auf 3 cg Nickel. — Schneider und Finkener fällen Zink mit Schwefelwasserstoff aus schwach mineralsaurer Lösung, Neumann zur Trennung desselben von Mangan aus essigsaurer Lösung.

b) Elektrolytische Probe[2]) (S. 101). Nach Reinhardt und Ihle: Versetzen der mit Kali neutralisirten salz- oder salpetersauren Lösung mit einem Ueberschuss von neutralem oxalsauren Kalium mit 166 g Salz im Liter (1 : 6), bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von oxalsaurem Zink wieder gelöst hat; Zusatz von neutralem schwefelsauren Kalium (100 g im Liter) zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit, Elektrolysiren bei einer Stromstärke von 90—130 ccm Knallgas in 1 Stunde, Zwischenraum zwischen dem verkupferten Platinconus und der Platinspirale etwa 5 mm; das mit bläulichweisser Farbe fest anhaftende Zink hinterlässt, wenn der Platinkegel nicht verkupfert ist, schwarze Flecken auf demselben nach dem Weglösen mit Säure.

Nach Classen: Concentriren der etwa 0.1 g Zink enthaltenden Lösung auf etwa 50 ccm, Neutralisiren der freien Säure, Zusatz von oxalsaurem Ammonium im grossen Ueberschuss, Erhitzen der Lösung, Auflösen von 4—5 g festem oxalsauren Ammonium, Zersetzung der heissen Lösung durch einen Strom von zwei Bunsen'schen Elementen, Prüfung eines Tröpfchens Flüssigkeit mit Schwefelammonium zur Erkennung des Endes der Reaction. — Nach Luckow: Eingiessen der etwa 0.10 bis 0.15 g Zink enthaltenden Lösung nebst einem Tropfen Quecksilber in die den negativen Pol bildende, nebst Quecksilber gewogene Platinschale, Elektrolysiren mit sechs bis acht Meidinger-Elementen bei einem Strome von 120—150 ccm Knallgas pro Stunde, Auswaschen des gebildeten Zinkamalgams mit Wasser und Alkohol und nach dem Trocknen Wägen der Schale. — Devos bestimmt einen Zinkgehalt in Eisenerzen elektrolytisch.

2. Maassanalytische Proben.

a) Schaffner's Schwefelnatriumprobe[3]) (S. 102). Manganhaltige Verbindungen bedürfen einer vorherigen Abscheidung des in

1) B. u. h. Ztg. 1885, S. 194; 1886, S. 24 (Hampe); 1881, S. 405; 1888, S. 259 (Schneider); 1887, S. 87, 100; 1889, S. 63 (Bragard); 1888, S. 369 (Riban). Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 57. Zinkbestimmung in Eisenerzen in „Stahl u. Eisen" 1889, S. 494 u. B. u. h. Ztg. 1890, S. 61 (Platz). Zinkbestimmung in Eisenbahnschwellen in Ztschr. f. angew. Chemie 1890, S. 386 (Grittner). Zinkbestimmung in Zinkstaub in Chem.-Ztg. 1885, S. 1560 (Kosmann); 1889, S. 1130; 1890, No. 69 (Minor). Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1878, S. 465 (Fresenius); 1880, S. 50 (Drevsen); 1886, S. 448 (Beilstein); 1890, S. 256 (Klemp); 1891, S. 644 (Weil). 2) Dingl. polyt. Journ. 259, 95 (Classen). Chem.-Ztg. 1882, S. 410 (Millot); 1885, S. 338 (Luckow); 1886, S. 119 Rep. (Moore). Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 24, 193 (Reinhardt u. Ihle). Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1882, S. 116 (Riche). B. u. h. Ztg. 1883, S. 252 (Kiliani); 1884, S. 18 (Devos). 3) B. u. h. Ztg. 1882, S. 4 (Thalliumpapier); 1889, S. 156 (Jensch); 1890, S. 5 (Stahl). Chem.-Ztg. 1883, No. 30 (Balling); 1889, No. 95 (Minor). Ztschr. f. angew. Chemie 1888, S. 256; 1892, S. 166. Oesterr. Ztschr. 1890, No. 11. B. u. h. Ztg. 1888, S. 21 (Headdon); 1889, S. 184 (Benedict-Cantor); 1890, S. 151 (Coda).

Ammoniak löslichen und durch Schwefelnatrium neben Zink fällbaren Mangans. Nach Jensch: Eindampfen der salz- oder schwefelsauren Lösung zur Syrupdicke, Zusatz von verdünnter Säure, Uebersättigen mit Ammoniak, Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd, Erwärmen zur Austreibung des Ueberschusses des letzteren und Titriren des Filtrates mit Schwefelnatrium. — Nach Stahl: Lösen von 0.5 g Zinkblende in concentrirter Salpetersäure, Eindampfen, Zusatz von Kaliumchlorat (auch von Headdon angewandt) behufs Fällung des Mangans, Wegkochen des Chlors, Zusatz von kaltem Wasser und 20 bis 30 ccm Ammoniak, Fällen eines geringen darin gelösten Bleigehaltes mit einigen Cubikcentimetern Ammoniumphosphat, Filtriren nach einigem Warmstellen und Titriren des Filtrates mit Schwefelnatriumlösung; colorimetrische Bestimmung eines etwaigen Kupfergehaltes und Abziehen der ermittelten Menge desselben.

Modificationen: Balling versetzt zur Umgehung der Tupfproben die neutrale Zinklösung mit Phenolphtaleïn als Indicator; Benedict und Cantor benutzen Methylorange als Indicator; Minor zieht dafür Eisenoxydhydrat vor; auch kommt Thalliumpapier zur Verwendung. Zur Verhütung des Mitniederreissens von Zink durch Eisenoxydhydrat beim Fällen mit Ammoniak versetzt Coda die Lösung mit Ammoniumsulfat, wo dann das Eisenoxydhydrat zinkfrei bleibt. — Auch sind Methoden zur Bestimmung des Zinks in Erzen angegeben, welche gleichzeitig kohlensaures und kieselsaures Zink oder Blende enthalten.[1])

b) Galetti's Ferrocyankaliumprobe[2]) (S. 104). Nach Vogt: Lösen des Erzes in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, Spülen mit etwa 100—150 ccm Wasser in ein Titrirglas, Zusatz von 5—10 g weinsaurem Kalium je nach der Eisenmenge, dann von Ammoniak bis eben zur alkalischen Reaction, Verdünnen auf 250 ccm, Titriren mit Ferrocyankaliumlösung (1 ccm = 1 Proc.), bis ein herausgenommener Tropfen in concentrirter Essigsäure auf einer Porzellanschale sich blau färbt. Bei viel Mangan (über 1 Proc.) ist die Schaffner'sche Probe, nach Abscheidung desselben aus der ammoniakalischen Lösung durch Bromwasser, vorzuziehen, sonst aber verläuft die Ferrocyankaliumprobe rascher. Auch Donath und Hattensaur fügen zur Umgehung der zeitraubenden Trennung des Zinks vom Eisen Weinsäure zur Lösung. Bei einem Mangangehalt erfolgen nach Blum zu hohe Resultate.

Nach Luckow lässt sich diese Probe sowohl mit ammoniakalischer[3]), als auch mit saurer Lösung[4]) anstellen und empfiehlt sich als Indicator, statt des von Moldenhauer angegebenen Kupfervitriols, eine etwas überschüssige Essigsäure enthaltende Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, getränkt in Streifen von weissem Fliesspapier. Die Resultate stimmen mit den von der elektrolytischen Probe erhaltenen gut überein. Moldenhauer hat auf die Fehlerquellen bei dieser Probe aufmerksam gemacht und Mittel zur Vermeidung derselben angegeben. Headdon fällt Mangan durch Bromwasser oder Kaliumchlorat aus.

---

1) B. u. h. Ztg. 1889, S. 81; 1890, S. 39, 406. 2) Ztschr. f. angew. Chemie 1889, S. 61 (Vogt); 1891, S. 352 (Luckow). Chem.-Ztg. 1891, No. 14. B. u. h. Ztg. 1882, S. 91 (Monger); 1882, S. 375 (Mahon); 1882, S. 489 (Giudice); 1887, S. 102 (Bragard); 1888, S. 21 (Headdon); 1889, S. 393; 1890, S. 61 (Vogt); 1890, S. 407 (Blum); 1890, S. 151 (Donath u. Hattensaur); 1891, S. 185 (Moldenhaur). Chem.-Ztg. 1890, No. 20. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1890, S. 271. 3) B. u. h. Ztg. 1890, S. 61. 4) B. u. h. Ztg. 1882, S. 483; 1887, S. 102; 1888, S. 21.

IX. Cadmium.

Nasse Proben[1]) (S. 104).

Nach Kupferschläger: Fällung des Cadmiums aus durch Kochen von Luft befreiter Sulfatlösung durch Zinkblech, Auswaschen mit ausgekochtem Wasser und Alkohol und Trocknen bei Luftabschluss. — Nach Minor Cadmiumbestimmung im Zinkstaub: Auflösen von 20 g Staub in nicht zu überschüssiger Salzsäure, Filtriren, Verdünnen des Filtrates auf 1 l, Entnahme von 50 ccm = 1 g Staub in ein Becherglas, Verdünnen auf $^1/_2$ l, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Sammeln des zinkhaltigen Schwefelcadmiums auf einem gewogenen Filter, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen bei 110°, Wägen und Wiederholen der Lösung und Fällung noch zwei Mal bis zur Erzielung eines constanten Gewichtes von zinkfreiem Schwefelcadmium. Auch die galvanische Probe[2]) (S. 104) ist anwendbar.

X. Zinn.

1. Trockne Proben (S. 105).

a) Cornische Probe.[3]) Mengen von 400 Grain à 0.0648 g Erz, 100 Gr. Weinstein, 300 Gr. Soda und 50 Gr. Kalk in einem halb mit der Masse zu füllenden Tiegel bei einer Decke von etwas Soda und 200 Gr. Borax, Erhitzen bei allmählich steigender Temperatur im Windofen, dann 20 Min. lange starke Rothgluth, bis Alles in ruhigem Fluss ist, Erkaltenlassen des herausgenommenen Tiegels und Entschlacken des Königs; oder Giessen des Zinnes in eine in einem glatten Kalkstein befindliche Rinne zu einem kleinen Barren und Erkennung der Reinheit[4]) des Zinnes an der glatten oder mehr oder weniger krystallinischen Oberfläche desselben.

b) Bronceprobe[5]) (zur bessern Ansammlung des Zinnes). Mengen von 5 g Zinnstein mit 5 g Kupferoxyd, Einschütten des Gemenges in eine Kupfertute, Zusatz von 15 g schwarzem Fluss oder Potasche mit 25 Proc. Mehl und 1—2 g Boraxglas, dann Kochsalzdecke; Schmelzen $^3/_4$—1 Stunde im Windofen, Entschlacken des spröden Broncekönigs nach herausgenommenem und erkaltetem Tiegel; gleichzeitiges Beschicken von 5 g Kupferoxyd in obiger Weise, Schmelzen desselben auf Kupfer und Abziehen des Gewichtes des Kupferkönigs von dem des Broncekönigs.

c) Cyankaliumprobe (S. 108). Nach Levol[6]): Starkes Glühen von 2 g Zinnstein mit $^1/_5$ Holzkohlenpulver in einem Porzellantiegel $^1/_4$ Stunde unter der Muffel oder von 20 g mit Kohlenpulver im Batterseatiegel im Gaswindofen, Zusatz von $^1/_3$ gepulvertem Cyankalium und noch 5—10 Min. Schmelzen, wobei das Zinn zu einem König zusammenschmilzt. — Nach Hofman[7]): Einstampfen von 5 g Cyankalium auf den Boden eines Batterseatiegels, Zusatz von einem Gemenge von 30 g Cyankalium und 10 g Erz, darüber eine Decke von 5 g Cyan-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1126 (Kupferschläger). Chem.-Ztg. 1889, S. 1376; 1890, No. 3, 27 (Minor). 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1885 (Iver); 1881, S. 1122 (Smith). 3) B. u. h. Ztg. 1889, S. 204; 1890, S. 343 (Hofman). 4) B. u. h. Ztg. 1889, S. 74; 1890, S. 171. 5) B. u. h. Ztg. 1864, S. 17; 1890, S. 356. 6) Polyt. Centralbl. 1857, S. 466. B. u. h. Ztg. 1890, S. 351. 7) B. u. h. Ztg. 1889, S. 204; 1890, S. 342, 350.

kalium, Schmelzzeit 15 Min., Weglösen des Cyankaliums von dem Zinnkönig mit heissem Wasser; Ausbringen 0.35 Proc. weniger als nach der chemischen Analyse.

Hofman hat eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Zinnproben angestellt und dabei gefunden, dass unter Berücksichtigung der Einwirkung der beigemengten Mineralien (Quarz, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Granat, Columbit) die obige Cyankaliumprobe ohne vorheriges Glühen mit Kohlenpulver die besten Resultate und, wenn die Menge der beigemengten Mineralien klein, die deutsche Probe[1]) (S. 105) bei grösserer Billigkeit zufriedenstellende Resultate giebt. Bei Anbringung einer Kochsalzdecke auf dem Cyankalium erfolgten auffallend niedrigere Resultate, auch bei vorherigem Glühen des Erzes mit Holzkohlenpulver vor dem Schmelzen mit Cyankalium erhielt man um einige Procent zu wenig Metall. Die Bronceprobe gab durchschnittlich 1.88 Proc. zu wenig, indem wechselnde Mengen Kupfer in die Schlacke geführt werden. Hofman giebt auch Vorschriften zur Aufbereitung und Zubereitung der Erzproben. — Die Muldener Hütte bei Freiberg liefert dichte Tiegel für Cyankaliumproben.

2. Nasse Proben (S. 108).

Aufschliessen[2]) des Zinnsteines durch Erhitzen im Porzellanschiffchen in einem Porzellanrohr im trocknen Wasserstoffstrome (1 g etwa während 20 Minuten), Abkühlenlassen des Rohres etwa $^1/_2$ Stunde bei allmählich geschwächtem Feuer, Auflösen des reducirten Zinnes in Salzsäure und Titriren mit Eisenchlorid; oder Aufschliessen nach Wells durch Behandlung des Zinnsteines mit Salzsäure unter Zusatz von Zink und Platin durch nascirenden Wasserstoff. Ueber Bestimmung von Gold im Zinnstein s. Nachtrag S. 7.

Elektrolytische Probe. Nach Classen[3]) schlägt sich aus schwachsaurer Lösung des Chlorürs und Chlorides bei Zusatz von überschüssigem Ammoniumoxalat das Zinn bei einer Stromstärke von 8 bis 10 ccm Knallgas pro Minute mit schön silbergrauer Farbe auf dem Platin nieder, welches, wie beim Weglösen von Zink, einen schwarzen Ueberzug behält.

XI. Wismuth.

Elektrolytische Probe.[4]) Erwärmen einer abgewogenen Menge von Wismuthnitrat in einer tarirten Platinschale mit 10 ccm oxalsaurem Kalium in Lösung (1 : 3), Zusatz von noch festem oxalsauren Ammonium bis zur völligen Lösung, Verdünnen auf 150 ccm, Elektrolysiren bei 70—80° mit so schwachem Strom, dass derselbe im Voltameter kaum Gasentwickelung zeigt; Zusatz von reiner Oxalsäure bis zur sauren Reaction, wenn nach etwa 16 Stunden das meiste Wismuth ausgefällt ist; weiteres Elektrolysiren, bis nach etwa 24 Stdn. Schwefelwasserstoff auf einen herausgenommenen Tropfen Flüssigkeit nicht mehr reagirt; Lösen des leicht Oxyd enthaltenden Metalles in wenig Salpetersäure, Eindampfen im Wasserbade zur Trockne, Glühen des Nitrates zu Oxyd.

1) B. u. h. Ztg. 1890, S. 343. 2) Muspratt's techn. Chemie, 3. Aufl., Bd. VII, S. 1514. B. u. h. Ztg. 1886, S. 173; 1887, S. 35. Chem.-Ztg. 1887, No. 2 (Hampe). Iron 1891, No. 976, S. 268 (Wells). Analysen von Zinnstein, Zinnschlacken u. s. w. in B. u. h. Ztg. 1891, S. 390 (Warren). Bestimmung des Zinns in Härtlingen in Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1885, S. 412. 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 2892. Chem.-Ztg. 1883, S. 650. B. u. h. Ztg. 1882, S. 87; 1889, S. 207. Classen, quant. Analyse auf elektrolyt. Wege. Aachen 1882. 4) Ber. d. deutschen chem. Ges. 1881, S. 1622, 2771 (Classen); 1883, S. 1862 (Smith); 1886, S. 323 (Eliasberg). B. u. h. Ztg. 1882, S. 87 (Classen).

XII. Quecksilber.

1. Trockne Proben.

Eschka'sche Golddeckelprobe[1]) (S. 113). Nach Kuss: Erhitzen von 1 Thl. Erz mit 2 Thln. Eisenfeile und 1 Thl. Mennige bei einer Decke von etwas Eisenfeile und Mennige während 10 Min. in dunkler Rothgluth über einer Spirituslampe im Porzellantiegel mit Golddeckel. — Kroupa's Modification zur sichereren Zerstörung eines Bitumengehaltes: Mengen von 10 g armem oder 2 g reichem Erze oder 0.5 g Stupp mit 10 g Eisenhammerschlag, dann Decke von 10 g Eisenhammerschlag und 5 g Zinkweiss. Sulfid, Oxyd, Oxydul, Chlorür und basisches Sulfat werden vollständig zersetzt; von Chlorid entweichen 8 Proc. und von neutralem Sulfat 4 Proc. unzersetzt. — Nach Janda: Erhitzen des Probegutes mit 25 Proc. Kalk und 25 Proc. Russ während $^1/_4$ Stunde, wobei sich Oxyd, Oxydul, Chlorür, Nitrat und basisches Nitrat vollständig zerlegen, Zinnober und Stupp fast vollständig, nur ist das Amalgam mit etwas Quecksilberschwarz überzogen, während sich Chlorid zu 8 Proc. und neutrales Sulfat zu 4 Proc. verflüchtigt.

2. Nasse Proben.

Elektrolytische Probe.[2]) Erhitzen von 0.5 g Zinnobererz mit 10—15 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, Zusatz von 0.5—1 g Kaliumchlorat in kleinen Mengen bis zur völligen Lösung des Quecksilbers, Zusatz von 50 ccm Wasser, Wegkochen des Chlors, Fällen von Selen und Tellur in Kochhitze durch 20—30 ccm einer gesättigten Lösung von schwefligsaurem Ammonium, Filtriren nach $^1/_2$ Stunde, Auswaschen bis zum Erfolg von etwa 200 ccm Flüssigkeit, Einsetzen eines gewogenen Goldbleches, mit dem Zinkpol in Verbindung, und eines Platinbleches, verbunden mit dem anderen Pole, Elektrolysiren mittelst zweier Bunsen'schen Elemente, Wägen nach 20—30 Stdn. des Quecksilber enthaltenden Goldbleches. — Nach Smith: Versetzen einer Quecksilberchloridlösung mit 0.1903 g Quecksilber mit 20—30 ccm Schwefelnatriumlösung von 1.19 spec. Gew., Verdünnen auf 125—130 ccm, Elektrolysiren bei einer Stromstärke von 1—1.2 ccm Knallgas pro Minute, Auswaschen des grauen compacten Niederschlages mit Wasser und Trocknen durch Einblasen von Luft in die Schale.

Modificationen dieser Methoden sind von Classen, Wolff und Ludwig angegeben, sowie maassanalytische Proben von Haswell und Kroupa.[3])

XIII. Antimon.

Elektrolytische Probe.[4]) Auflösen des Schwefelantimons in gelbem Schwefelnatrium, Zusatz von ammoniakalischem Wasserstoff-

1) B. u. h. Ztg. 1879, S. 390; 1886, S. 226; 1887, 381 (Kuss); 1890, S. 149 (Kroupa); 1892, S. 42 (Janda). Oesterr. Ztschr. 1890, No. 25; 1891, No. 50. Dingl. polyt. Journ. 239, 302 (Biewend). 2) Chem.-Ztg. 1886, S. 100 (Escosura). Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1886, S. 404 (Classen). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2319 (Wolff); 1886, S. 325 (Classen u. Ludwig). B. u. h. Ztg. 1891, S. 276 (Smith). 3) Oesterr. Ztschr. 1882, S. 370 (Haswell); 1883, No. 47, 52 (Kroupa). 4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1104. Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie 1886, S. 100 (Classen u. Ludwig). B. u. h. Ztg. 1882, S. 87 (Classen). Chem.-Ztg. 1889, No. 75 (Lecrenier). Borchers, Elektrometallurgie 1891, S. 148.

superoxyd bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit, Elektrolysiren in einer Platinschale bei einem Strome von 1.5—2 ccm Knallgas pro Minute, Abspülen des grauen glänzenden, fest anhaftenden Niederschlages mit Wasser und Alkohol, Trocknen kurze Zeit bei 80—100° C. und Wägen; Entfernung des Antimons vom Platin durch Behandeln mit Salpetersäure, dann mit Aetznatronlauge.

Titrirprobe[1]): Lösen von 0.5 g Antimonsäure in Salzsäure, Reduction mit schwefliger Säure und Titriren der antimonigen Säure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.

XIV. Arsen.

Silberarseniatprobe.[2]) Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter im Platintiegel, Auslaugen mit warmem Wasser, Filtriren, Kochen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates zum Austreiben der Kohlensäure und salpetrigen Säure, Zusatz von Ammoniak zur abgekühlten Lösung bis zur Bläuung von rothem Lackmuspapier, dann von einigen Tropfen Salpetersäure bis zur sauren Reaction, hierauf von verdünntem Ammoniak, so dass sich Lackmuspapier erst binnen einer halben Stunde bläut, Abfiltriren des Thonerdeniederschlages, Zusatz von neutraler Silberlösung in geringem Ueberschusse, Umrühren, Filtriren, Prüfung des Filtrates mit etwas salpetersaurem Silber, verdünnter Salzsäure und Ammoniak, Abtreiben des Silberarseniates und Berechnung des Arsengehaltes aus dem Silberkorn; 100 Silber entsprechen 23.15 Arsen oder 35.5 Arsensäure.

XVII. Mangan.

1. Maassanalytische Proben (S. 125).

Chloratprobe.[3]) Lösen von 1 g Ferromangan oder Spiegeleisen oder von 5—10 g Flusseisen u. s. w. in resp. 20 und 50 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, Zusatz der 10—20fachen Menge an Mangan von Kaliumchlorat in Pausen zur Fällung von MnO_2, Wegkochen des vorhandenen Chlors während etwa 15 Min., Abkühlen der Flüssigkeit, Verdünnen mit kaltem Wasser, Filtriren, Spritzen des ausgewaschenen Filterinhaltes in ein Kölbchen, Zusatz einer gemessenen Lösung von schwefelsaurem Ammon-Eisenoxydul ($MnO_2 + 2\,FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2.3SO_4 + 2H_2O$) (oder Oxalsäure), Erwärmen des mit Ventil verschlossenen Kölbchen bis zur völligen Zersetzung des MnO_2 und Zurücktitriren des schwefelsauren Eisenoxyduls oder der Oxalsäure mit Chamäleon.

2. Colorimetrische Probe.[4]) Lösen von 0.2 g Eisen oder je nach dem Mangangehalt mehr in einem mit Marke versehenen Kolben von

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1888, S. 261 (Jolles); 155 (v. Knorre). Chem.-Ztg. 1883, No. 91, 92 u. B. u. h. Ztg. 1884, S. 164 (Balling). Winkler's Maassanalyse, S. 62. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2317 (Leroy McCay). 3) Chem.-Ztg. 1883, No. 69; 1885, No. 61; 1887, No. 10; 1891, No. 87; 1892, No. 2, 10. B. u. h. Ztg. 1883, S. 537; 1885, S. 328; 1888, S. 348; 1891, S. 470; 1892, S. 43. Stahl u. Eisen 1892, No. 6. 4) Chem.-Ztg. 1883, No. 69 (Hampe). Oesterr. Ztschr. 1883, No. 17 (Schöffel u. Donath). B. u. h. Ztg. 1882, S. 417 (Ledebur). Stahl u. Eisen 1884, S. 475 (Osmond); 1890, No. 11 (Namias).

100 ccm Inhalt mit 10—15 ccm Salpetersäure, Auffüllen der erkalteten Flüssigkeit bis zur Marke, Entnahme von 10 ccm gut gemischter Flüssigkeit in ein Becherglas, Erhitzen zum Sieden, Zusatz eines Ueberschusses von Bleisuperoxyd nach Wegnahme des Glases vom Feuer, Filtriren der rothen, Uebermangansäure enthaltenden Flüssigkeit durch Asbest in eine in $^1/_{10}$ ccm eingetheilte Messröhre und Vergleichung der Farbe mit der Farbe der in einer gleichen Messröhre enthaltenen Normallösung, welche mit so viel Wasser verdünnt wird, bis beide Lösungen, vor ein weisses Papier gehalten, gleichen Farbenton zeigen.

XVIII. Schwefel.

Eschka'sche Schwefelprobe.[1]) Erhitzen von 1 g Steinkohle mit 1.5 g eines Gemisches von 2 Thln. Magnesia und 1 Thl. wasserfreier Soda über dem Bunsenbrenner in einem Platin- oder Porzellantiegel so stark, dass der untere Theil des Tiegels rothglühend erscheint, 2—3maliges Umrühren der Masse bis zum völligen Verbrennen der Kohle (etwa nach 1 Stunde über dem Brenner oder in 20—30 Min. im Muffelofen), Befeuchten des nach dem Erkalten des Tiegels in ein Becherglas entleerten Tiegelinhaltes mit einigen Cubikcentimetern Bromwasser, Entfernung des Rückstandes im Tiegel mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und Hinzuthun zur Hauptmenge, Zersetzung derselben durch Salzsäure, Wegkochen des Broms, Abfiltriren eines Rückstandes und Bestimmung des Schwefels in bekannter Weise als Baryumsulfat.

XIX. Brennmaterialien.

1. Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes. Die Berthier'sche Probe[2]) (S. 132) giebt trotz der bekannten principiellen Fehler, bei einer Reihe von Kohlen gleichartig durchgeführt, doch wenigstens relativ richtige Resultate, welche eine Vergleichung des Brennwerthes gestatten. Die Gewichtsmenge der bei der Untersuchung von Braunkohlen erhaltenen Bleikönige multiplicirt man zur Erzielung genauerer Resultate mit $^5/_4$. — Aus den bei der Elementaranalyse gefundenen procentischen Mengen von C, H, O, S und hygroskopischem Wasser H_2O lassen sich die Calorien nach der Dulong'schen Formel[3]) genauer berechnen:

$$\frac{8080\,C + 29\,000\,(H - {}^1/_8\,O) + 2500\,S - 600\,H_2O}{100},$$

z. B. = 6142 Calorien aus einer Aussiger Braunkohle mit 66.17 C, 4.70 H, 11.98 O + N, 0.36 S, 15.22 H_2O und 1.57 Asche. Eine Vergleichung der Calorien derselben Brennstoffe ergab bei der Berthier'schen Probe (a) und nach der Dulong'schen Formel (b) nachstehende Resultate:

---

1) Oesterr. Ztschr. 1874, S. 111. B. u. h. Ztg. 1884, S. 90; 1892, S. 41 (Rothe). Muck, Steinkohlenchemie 1881, S. 69. 2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1881, S. 483. B. u. h. Ztg. 1883, S. 265; 1885, S. 271; 1887, S. 210. 3) Dingl. polyt. Journ. 258, S. 330 (Fischer). B. u. h. Ztg. 1892, S. 88. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1892, No. 8.

a	b
6316	7853
5706	6811
6825	7304
6011	6661
5052	5057.

2. Bestimmung des pyrometrischen Wärmeeffectes mittelst des Wasserpyrometers.[1]) Eintauchen eines an dem betreffenden Orte erhitzten Stückes Platin von dem Gewichte p und der specifischen Wärme c in eine Wassermenge von dem Gewichte P, welches die Temperatur t vor und t^1 nach dem Eintauchen zeigt, und Berechnung der Temperatur T nach der Formel:

$$T = \frac{P}{p\,c}(t^1 - t) + t.$$

Berlin, im März 1892.

1) B. u. h. Ztg. 1877, S. 109 (Siemens); 1892, S. 90, 91. Dingl. polyt. Journ. 225, 468 (Fischer). Muspratt's techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. IV, S. 239.

Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 072546234